

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年12月11日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/149895 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060281
- (22) 国際出願日: 2008年6月4日 (04.06.2008)
- (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2007-150127 2007年6月6日 (06.06.2007) 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一丁目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): 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).
- (74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 株式会社帝人知的財産センター内 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(54) Title: POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE BASE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY SEPARATOR, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材、その製造方法、非水系二次電池セパレータおよび非水系二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous secondary battery separator, which is excellent in heat resistance, shutdown characteristics, membrane resistance and handling properties. Specifically disclosed is a polyolefin microporous membrane used for a nonaqueous secondary battery separator, wherein at least one side of a polyolefin microporous membrane is covered and integrated with a heat-resistant porous layer. This polyolefin microporous membrane is characterized by having (A) a film thickness of 5-20 μm, (B) a porosity of 35-50% and (C) an air permeability per unit thickness (JIS P8117) of 10-30 second/100 cc·μm. This polyolefin microporous membrane is further characterized in that (D) assuming that the air permeability (JIS P8117) is X second/100 cc and the membrane resistance when the polyolefin microporous membrane is impregnated with an electrolyte solution is Y ohm·cm², Y/X is within the range of from 1 x 10⁻³ ohm cm²/(second/100 cc) to 1 x 10⁻² ohm cm²/(second/100 cc).

(57) 要約: 耐熱性、シャットダウン特性、膜抵抗およびハンドリング性に優れた非水系二次電池用セパレータを提供する。本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に耐熱性多孔質層が被覆され一体化されている非水系二次電池用セパレータに用いるポリオレフィン微多孔膜であって、(A)膜厚5~20μm、(B)空隙率35~50%、(C)単位厚み当りの透気度(JIS P8117)が10~30秒/100cc・μm、かつ、膜全体の透気度(JIS P8117)が400秒/100cc以下、(D)透気度(JIS P8117)をX秒/100cc、前記ポリオレフィン微多孔膜に電解液を含浸させたときの膜抵抗をY ohm·cm²としたとき、Y/X=1×10⁻³~1×10⁻² ohm·cm²/(秒/100cc)であることを特徴とする。

WO 2008/149895 A1

明 細 書

非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材、その製造方法、非水系二次電池セパレータおよび非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材、その製造方法、非水系二次電池セパレータおよび非水系二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は高エネルギー密度であり、携帯電話やノートパソコンといった携帯用電子機器の主電源として広範に普及している。このリチウムイオン二次電池はさらなる高エネルギー密度化が求められているが、安全性の確保が技術的な課題となっている。

[0003] リチウムイオン二次電池の安全性確保においてセパレータの役割は重要であり、高強度かつシャットダウン機能を有するという観点から、現状ではポリオレフィン微多孔膜、特にポリエチレン微多孔膜が用いられている。ここで、シャットダウン機能とは、電池の温度が上昇したときに微多孔膜の孔が閉塞して電流を遮断する機能を言い、この機能により電池の発熱が抑制され、電池の熱暴走が防止される。

[0004] リチウムイオン二次電池は年々高エネルギー密度化がなされており、安全性確保のためシャットダウン機能に加えて耐熱性も要求されてきている。しかしながら、シャットダウン機能はポリエチレンの熔融による孔の閉塞をその作動原理としているので耐熱性と相反するものである。従来、ポリエチレンの分子量、結晶構造等で耐熱性を改善する提案もあるが、いずれも十分な耐熱性を得るに至っていない。また、ポリプロピレンをブレンドしたり、積層したりする技術も提案されているが、これらの系の耐熱性も十分ではないのが現状である。

[0005] 別途、耐熱性とシャットダウン機能を両立するために十分な耐熱性を有するポリマーからなる多孔質層とポリエチレン微多孔膜を積層させたセパレータが特許文献1、2などに提案されている。これらの系における耐熱性多孔質層の形態は大きく2つに大別される。その1つは耐熱性ポリマーからなる不織布や紙を積層させるものであり、

具体的には特許文献1、2にその技術が開示されている。もう1つは湿式凝固法で耐熱性ポリマーからなる多孔質層を積層させたものであり、具体的には特許文献3～14にその技術が開示されている。

- [0006] 特許文献1はポリフェニレンサルファイド不織布とポリエチレン微多孔膜を積層させたものであり、特許文献2はアラミド紙とポリエチレン微多孔膜を積層させたものである。これら不織布や紙をポリエチレン微多孔膜と積層させた系は高温において短絡を防止する効果はあるものの、耐熱性多孔質層の孔径が大きいため十分にシャットダウンされた状態(セパレータが高抵抗の状態)を高温において維持することが困難である。これは、耐熱性多孔質層の孔の中ではポリエチレン微多孔膜が局所的にメルトダウンしているためであり、このような観点で十分な耐熱性があるとは言いがたい。また、不織布や紙は繊維から構成されているので現状技術において薄膜化が困難であり、非水系二次電池用セパレータへの適用は困難である。
- [0007] 特許文献3～14は耐熱性多孔質層をポリエチレン微多孔膜上へ湿式凝固法により成形した技術の開示例である。これらの技術では概ね現状のリチウムイオン二次電池に用いられているポリエチレン微多孔膜を基材として用いているが、十分な耐熱性を付与するためにポリエチレン微多孔膜上に湿式凝固法で耐熱性多孔質層を形成すると、シャットダウン特性の低下(シャットダウン温度の高温シフト及びシャットダウン時の抵抗値低下)が起こったり、またはセパレータの膜抵抗の増加が顕著となりレート特性の低下が起こったりするという課題があった。
- [0008] このような課題が発生する要因は特許文献15に記載されているように、耐熱性多孔質層を形成するために用いる塗工液が基材の孔に入り込むことが主要な要因である。つまり、耐熱性多孔質層を形成するために用いる塗工液が基材表面側の孔に入り込むために、基材の孔の閉塞を原理とする基材のシャットダウン機能が害され、耐熱性多孔質層との界面において基材に目詰まりが発生することによりセパレータの膜抵抗の増加を引き起こしてしまうものと考えられる。特許文献15では塗工液を塗工し湿式凝固法にて多孔化する前に基材に予め溶剤を含浸させて耐熱性ポリマーによる基材の孔の目詰まりを防止する技術が開示されているが、この方法は煩雑であり好ましいものではない。また、実施例を見ても良好なシャットダウン特性が得られている

とは言いがたい。

[0009] 別途、上記のような目詰まりが起こらないような構成が特許文献16で開示されている。これは、低温収縮微多孔膜(シャットダウン機能をもつ層)と高温収縮微多孔膜(耐熱層)を接着しないで単純積層するセパレータの構成である。これは2種類の機能分離したセパレータの単純積層なのでこれら2種類のセパレータには接合界面は存在しない。従って、良好なシャットダウン機能を実現することが可能でかつ抵抗を適切に下げることが可能であると考えられる。しかし、少なくとも2枚のセパレータを電池製造時に同時にハンドリングする必要があり、電池の製造が煩雑になるという課題がある。また、機能分離されているセパレータが接着していないため高温時には低温熱収縮微多孔膜はメルトダウン(破膜)してしまう。高温収縮微多孔膜があり正負極の短絡はその膜の強度を適切なものとすれば回避可能と考えられるが、シャットダウン状態を維持することはできないという課題がある。

[0010] 特許文献1:特開2000-108249
特許文献2:特開2006-054127
特許文献3:特開2000-100408
特許文献4:特開2001-023600
特許文献5:特開2001-266949
特許文献6:特開2002-190291
特許文献7:特開2003-040999
特許文献8:特開2004-349146
特許文献9:特開2002-355938
特許文献10:特開2005-209570
特許文献11:特開2006-027024
特許文献12:特開2006-289657
特許文献13:特開2006-307193
特許文献14:特開2006-273987
特許文献15:特開2001-023602
特許文献16:特開2003-059477

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 耐熱性とシャットダウンを両立したセパレータの構成は前述のように多くの系が提案されている。ハンドリング性を考えた場合、実質的には1枚のセパレータで相反する機能が実現されている系が好ましく、任意に厚みを制御するという観点ではポリオレフィン微多孔膜上に耐熱性多孔質層を湿式凝固法にて成形する手法が最も好ましいと考えられる。しかしながら、一様にこの系はシャットダウン機能が低下したり、もしくは膜抵抗が高くなったりという課題があり、実用的なものを得ることが現状の技術レベルでは困難であった。そこで本発明は上記課題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上述したように従来技術では現状のリチウムイオン二次電池に用いられているようなポリオレフィン微多孔膜に耐熱性多孔質層を被覆するというものであり、特定の基材構成に着目した技術提案はほとんどない。そこで、本発明者は、ポリオレフィン微多孔膜に耐熱性多孔質層被覆したセパレータについて詳細に検討したところ、このセパレータでは基材となるポリオレフィン微多孔膜の物性が極めて重要であることがわかった。そして、特定の構成のポリオレフィン微多孔膜を適用した場合に上記課題を解決できることを見出し本発明に至った。すなわち本発明の要旨は以下の通りである。

(1) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に耐熱性多孔質層が被覆され一体化されている非水系二次電池用セパレータに用いるポリオレフィン微多孔膜であって、

(A) 膜厚が5～20 μm であり、

(B) 空孔率が35～50%であり、

(C) 単位厚み当りの透気度(JIS P8117)が10～30秒/100cc・ μm であり、かつ、膜全体の透気度(JIS P8117)が400秒/100cc以下であり、

(D) 透気度(JIS P8117)をX秒/100cc、前記ポリオレフィン微多孔膜に電解液を含浸させたときの膜抵抗を $Y\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ としたとき、 $Y/X=1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/(\text{秒}/100\text{cc})$ である

- ことを特徴とする非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- (2) MD方向およびTD方向の少なくともいずれか一方の105°Cにおける熱収縮率が20~40%の範囲であることを特徴とする上記(1)に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- (3) 突刺強度が300g以上であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- (4) 前記ポリオレフィンがポリエチレンであることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- (5) 大気圧における沸点が200°C以上の溶媒(A)および200°C未満の溶媒(B)からなる混合溶媒に、主としてポリオレフィンからなるポリオレフィン組成物を1~35重量%溶解させた溶液を調整し、当該溶液を前記ポリオレフィン組成物の融点以上かつ融点+60°C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し、前記ゲル状組成物から前記溶媒(B)を除去した後、延伸し、次いで前記溶媒(A)を除去し、アニールすることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- (6) 前記ポリオレフィン組成物100重量部に対し前記溶媒(A)を50重量部以上用いることを特徴とする上記(5)に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- (7) 前記ポリオレフィンがポリエチレンであることを特徴とする上記(5)または(6)に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- (8) 前記溶媒(A)はパラフィン、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およびグリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(5)~(7)のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- (9) 前記溶媒(B)はデカリン、トルエン、キシレン、炭素数9~11のアルカン、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およびヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(5)~(8)のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。

- (10) 前記アニールの処理温度が100～125℃であることを特徴とする上記(5)～(9)のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- (11) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成され、融点200℃以上の耐熱性樹脂よりなる耐熱性多孔質層と、を備えたことを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
- (12) 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およびセルロースからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(11)に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (13) 前記耐熱性樹脂がメタ型芳香族ポリアミドであることを特徴とする上記(12)に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (14) 前記耐熱性多孔質層に無機フィラーが含有されていることを特徴とする上記(11)～(13)のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (15) 前記無機フィラーが金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩および硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(14)に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (16) 前記無機フィラーがアルミナであることを特徴とする上記(15)に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (17) 前記耐熱性多孔質層が、前記耐熱性樹脂を溶剤に溶解して塗工液を得て、この塗工液を前記ポリオレフィン微多孔膜基材の少なくとも一方の面に塗工し、これを凝固、水洗、乾燥することで前記ポリオレフィン微多孔膜基材上に一体化されたものであることを特徴とする上記(11)～(16)のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (18) 前記塗工液が無機フィラーの分散されたスラリーであることを特徴とする上記(17)に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- (19) 正極と、負極と、これら電極の間に設けられたセパレータと、非水系の電解液

とを備えた非水系二次電池であって、前記セパレータは上記(11)～(18)のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータであることを特徴とする非水系二次電池。

発明の効果

[0013] 本発明のポリオレフィン微多孔膜基材の構成は、ポリオレフィン微多孔膜基材の表面に湿式凝固法にて耐熱性多孔質層を形成した非水系二次電池用セパレータにおいて、耐熱性とシャットダウン機能を維持しつつ低抵抗化するのに有効である。これは耐熱性多孔質層とポリオレフィン微多孔膜基材との界面をこれらの特性が好適となるように制御できることが主たる要因であり、このため、ポリオレフィン微多孔膜基材と耐熱性多孔質層との界面が2つ存在するようなポリオレフィン微多孔膜基材の両面に耐熱性多孔質層を形成した構成に特に有効である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] [非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材]

本発明の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材(以下、ポリオレフィン微多孔膜基材と適宜称す)は、その少なくとも一方の表面に耐熱性多孔質層が被覆され一体化されることで、非水系二次電池用セパレータとして好適に用いられる。このようなポリオレフィン微多孔膜基材は次の構成要素(A)～(D)を備えていることを特徴とする。

(A)膜厚が5～20 μ mであること。

(B)空孔率が35～50%であること。

(C)単位厚み当りの透気度(JIS P8117)が10～30秒/100cc $\cdot\mu$ mであり、かつ、膜全体の透気度(JIS P8117)が400秒/100cc以下であること。

(D)透気度(JIS P8117)をX秒/100cc、ポリオレフィン微多孔膜基材に電解液を含浸させたときの膜抵抗をYohm \cdot cm²としたとき、 $Y/X=1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}$ ohm \cdot cm²/ (秒/100cc)であること。好ましくは $Y/X=3\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}$ ohm \cdot cm²/ (秒/100cc)であること。さらに好ましくは $Y/X=5\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}$ ohm \cdot cm²/ (秒/100cc)であること。

[0015] 上記構成要素(C)(D)における透気度Xは以下の式1で与えられる。

$$X=K(\tau^2\cdot L)/(\varepsilon\cdot d)\cdots(\text{式1})$$

ここで、Kは測定由来の比例定数であり、 τ は曲路率、Lは膜厚、 ε は空孔率、dは平均孔径である。また、膜抵抗Yは以下の式2で与えられる。

$$Y = \rho \cdot \tau^2 \cdot L / \varepsilon \cdots (\text{式2})$$

ここで、 ρ はセパレータに含浸させた電解液の比抵抗である。上記式1および式2よりY/Xは以下の式3のようになる。

$$Y/X = (\rho / K) \cdot d \cdots (\text{式3})$$

[0016] これより、Y/Xはポリオレフィン微多孔膜の孔径dに比例したパラメータとなる。ここで本発明におけるY/Xの範囲は、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の重量比で混合された溶媒中にLiBF₄を1M溶解させた電解液を用いて、20°Cで膜抵抗Yを測定したことにより得たものである。これはポリオレフィン微多孔膜の孔径dの好適な範囲を意味していることになる。従来の一般的なリチウムイオン二次電池用セパレータであるポリオレフィン微多孔膜は、このY/Xが $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100\text{cc})$ の範囲にあり、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材はこれらに比べ孔径が小さいことが特徴である。

ここで、20°Cにおける当該電解液の比抵抗 ρ は $2.66 \times 10^2 \text{ohm} \cdot \text{cm}$ であり、Kは $0.0778 \text{秒} / 100\text{cc}$ である。よって、 $\rho / K = 3.4 \times 10^3 \text{ohm} \cdot \text{cm} / (\text{秒} / 100\text{cc})$ となる。従って、平均孔径dは $3.0 \sim 30\text{nm}$ と計算され、好ましくは $10 \sim 30\text{nm}$ と計算され、さらに好ましくは $15 \sim 30\text{nm}$ と計算される。

[0017] 従来、ポリオレフィン微多孔膜基材の孔径を測定する手法は、水銀ポロシメーター法、パームポロシメーター法等が用いられている。しかし、水銀ポロシメーター法は水銀を圧入する際の変形が悪影響を及ぼしてしまうため、微多孔膜の孔径が小さくなる程、この手法によりポリオレフィン微多孔膜基材の孔径を的確に測定することは困難である。また、パームポロシメーター法では、任意の孔のネッキングされた最も狭い部分をその孔の孔径としてしまうため、これもポリオレフィン微多孔膜基材の孔径を的確に測定することは困難である。一方、本発明のように膜抵抗Xと透気度Yとの比で孔径dを算定する手法であれば、測定の際にポリオレフィン微多孔膜基材の孔が変形することなく、かつ実際の平均的な孔径dを正当に評価できるため、電池セパレータとしての物性を的確に把握することができる。本発明者は、このような理由からこのパラ

メータに着目し、検討した結果、 Y/X が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100 \text{cc})$ の範囲にあるポリオレフィン微多孔膜であれば、耐熱性多孔質層が被覆される非水系二次電池用セパレータの基材として好適であることを見出した。

[0018] さらに、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材の空孔率は35～50%の範囲であることが特徴である。ポリオレフィン微多孔膜基材の膜抵抗は上記式2からも分かるように空孔率に依存し、空孔率が大きいほど膜抵抗は小さくなるため好ましい。ここで、従来のリチウムイオン二次電池用セパレータであるポリオレフィン微多孔膜においても、その空孔率は概ね30～50%の範囲に特定されているが、前述した孔径に比例するパラメータ Y/X が $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100 \text{cc})$ の範囲にある。この範囲においては、空孔率が大きくなるほど孔径が大きくなる言うように、 Y/X と空孔率の間には正の相関がある。すなわち、例えば、空孔率が50%程度の場合には Y/X は $1 \times 10^{-1} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100 \text{cc})$ となり、空孔率30%程度の場合には Y/X は $1 \times 10^{-2} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100 \text{cc})$ となる。一方、本発明のように Y/X が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100 \text{cc})$ の範囲にある場合は、空孔率35～50%の範囲においては、 Y/X と空孔率の相関が小さい。したがって、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材は、従来のリチウムイオン二次電池用セパレータであるポリオレフィン微多孔膜とは構成が異なることが明らかであって、耐熱性多孔質層が被覆される非水系二次電池用セパレータの基材として好適である。より簡潔に述べると、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材は、従来のリチウムイオン二次電池用セパレータであるポリオレフィン微多孔膜に比べ、孔径が小さく空孔率は同等レベルを維持していると言える。

[0019] 上記式2からも分かるように空孔率は膜抵抗の主要な変動因子であり、リチウムイオン二次電池のセパレータに適用することを考えると、空孔率は35～50%の範囲が好ましい。空孔率が35%より低くなると、セパレータの膜抵抗が大きくなり電池の放電特性、充電特性が悪化し好ましくない。また、空孔率が50%を超えるものは、孔径に依存するパラメータ Y/X が本発明の範囲となるようにポリオレフィン微多孔膜を作ることが困難である。これは一般に空孔率が高いものを得るためには孔径を大きくする必要があるためである。さらに空孔率が50%を超えるものは引張強度や突刺強度の低

下を招き機械物性的な観点からも好ましくない。また、良好なシャットダウン特性も得られなくなる。

[0020] 上記のような空孔率35～50%の範囲であっても、 Y/X が $1 \times 10^{-2} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100\text{cc})$ より大きくなると、すなわち孔径が大きくなると、シャットダウン温度が高温側にシフトしたり、シャットダウン時の抵抗値が減少すると言った、シャットダウン特性に好ましくない影響を与える。さらに、耐熱性多孔質層を被覆した際、セパレータの抵抗値の増加が顕著となり、好ましくない。これらの不具合は、孔径が大きすぎる場合、耐熱性多孔質層がポリオレフィン微多孔膜の孔へ入り込み、目詰まりが起こる等の要因でポリオレフィン微多孔膜基材と耐熱性多孔質層との界面が良好に形成されないことに起因するものと考えられる。一方、 Y/X が $1 \times 10^{-3} \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{秒} / 100\text{cc})$ よりも小さい場合は、電解液が該ポリオレフィン微多孔膜の孔に浸透し難いという不具合がある。

[0021] 本発明のポリオレフィン微多孔膜基材の膜厚は5～20 μm の範囲が好適であり、特に10～15 μm の範囲がさらに好適である。膜厚が5 μm より薄くなると、十分な引張物性、突刺強度を得ることが困難となり、非水系二次電池用セパレータ基材として適用困難である。また、膜厚が20 μm を超えると本基材を用いた非水系二次電池用セパレータが従来のセパレータであるポリオレフィン微多孔膜に比べ膜厚が厚くなりすぎ、電池のエネルギー密度の低下を招き好ましくない。

[0022] 本発明のポリオレフィン微多孔膜基材の透気度(JIS P8117)は、膜全体においては400秒/100cc以下であり、かつ単位厚み当りで10～30秒/100cc $\cdot\mu\text{m}$ であるものが好適である。本発明のポリオレフィン微多孔膜基材の場合、膜全体における透気度が400秒/100ccを超えるかまたは単位厚み当りで30秒/100cc $\cdot\mu\text{m}$ を超えると、セパレータの膜抵抗の増加を招き、好ましい放電特性、充電特性が得られないという不具合が生じる。単位厚みで10秒/100cc $\cdot\mu\text{m}$ より低いことは、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材のような構成の場合、実質的にあり得ない。

[0023] 本発明のポリオレフィン微多孔膜基材は突刺強度が300g以上であることが好ましい。突刺強度が300gより低いと電池の正負極間の短絡を防止するのに強度的に十分でなく、製造歩留まりが上がらないなどの不具合が生じる。

- [0024] 本発明のポリオレフィン微多孔膜基材においては、MD方向およびTD方向の少なくともいずれか一方の105°Cにおける熱収縮率が20~40%の範囲であることが好ましい。本発明のポリオレフィン微多孔膜基材は、耐熱性多孔質層を被覆することを前提にした基材であるため、一般的なリチウムイオン二次電池用セパレータであるポリオレフィン微多孔膜のように熱収縮率を顕著に抑制する必要がない。何故ならば、耐熱性多孔質層を被覆することで十分に熱収縮率を抑制することが可能だからである。それを考慮しても、MD方向またはTD方向の熱収縮率が40%を超えると被覆したセパレータにおいて熱収縮が課題となり好ましくない。
- [0025] MD方向およびTD方向の少なくともいずれか一方の105°Cにおける熱収縮率が20%以上である場合、次のような観点から好ましい。先ず、シャットダウン特性が良くなる点が挙げられる。耐熱性多孔質層で被覆された場合、これに束縛されることでポリオレフィン微多孔膜の孔の閉塞が抑制される。これがシャットダウン特性の高温シフトまたはシャットダウン時の抵抗値の減少といった現象を引き起こす要因である。一般的なリチウムイオン二次電池セパレータのポリオレフィン微多孔膜は、105°Cにおける熱収縮率がMD方向およびTD方向ともに少なくとも10%以下となるように、アニール工程等により調整されている。このようなポリオレフィン微多孔膜を耐熱性多孔質層で被覆されたセパレータへ適用すると、前述したような要因でシャットダウン特性への悪影響が顕著である。本発明のように収縮率が高いものを用いると、耐熱性多孔質層で被覆されても孔閉塞が十分に起こり良好なシャットダウン特性が得られるため、好ましい。
- [0026] 次に生産性の向上が挙げられる。アニール工程等の熱収縮を抑制する工程は煩雑であり生産性を低下させる要因の1つである。本発明のポリオレフィン微多孔膜基材の場合、熱収縮を顕著に抑制する必要はないので、アニール工程などを大幅に簡素化でき、従来のものに比べ生産性の観点で有利である。
- [0027] 本発明のポリオレフィン微多孔膜基材において適用するポリオレフィン組成物は、主としてポリオレフィンを含む組成物であればいずれでも用いることができるが、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリメチルペンテン、これらを組合せたもの等からなる組成物が挙げられる。特に、高密度ポリエチレンを含む組成物、または、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を含む組成物が好適である。ポリエチレンの分子量は重量平均分子量で50万～500万のものが好適であり、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンを少なくとも1重量%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100万以上の超高分子量ポリエチレンを10～90重量%含むポリエチレン組成物は好適である。また、前述した物性を逸脱しない範疇で適切に低分子量ポリオレフィンワックスやオリゴマー、また α -ポリオレフィン等を共重合したポリエチレン共重合体、ポリプロピレンを含有しても構わない。特に、低分子量ポリオレフィンワックスやオリゴマー、 α -ポリオレフィン共重合体等を適切にブレンドすると、基材そのもののシャットダウン温度が顕著に低温化するため、好ましい。

[0028] [ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法]

本発明のポリオレフィン微多孔膜基材は、大気圧における沸点が200°C以上の溶媒(A)および200°C未満の溶媒(B)からなる混合溶媒に、主としてポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を1～35重量%溶解させた溶液を調整し、前記溶液をポリオレフィン組成物の融点以上かつ融点+60°C以下の温度でダイより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物から溶媒(B)を除去した後、延伸し、次いで溶媒(A)を除去し、アニールすることで製造できる。

[0029] ポリオレフィン組成物については上記で述べた通りであるが、その融点は110°C～150°Cであることが好ましく、特にポリエチレン組成物が好ましい。

[0030] ポリオレフィン組成物と混合溶媒によりポリオレフィン溶液を調整する。ポリオレフィン溶液の濃度は1～35重量%が好ましく、より好ましくは10～30重量%である。ポリオレフィン溶液の濃度が1重量%未満では、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されているため変形し易く、取り扱いに支障をきたす場合がある。一方、35重量%以上では押し出しの際の圧力が高くなるため吐出量が低くなり生産性が上げられない場合がある。また、押し出し工程での配向が進み、延伸性や均一性が確保できなくなる場合がある。

[0031] ここで、ポリオレフィン組成物100重量部に対し溶媒(A)を50重量部以上用いることが好ましく、さらには溶媒(A)を100重量部以上用いることが好ましい。ポリオレフィ

ン組成物100重量部に対して溶媒(A)が50重量部未満であると、形成される孔が大きくなりすぎるという不具合があり、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材を得ることが困難となる。

[0032] 溶媒(A)と溶媒(B)の混合比は、溶媒(A)が5～95重量%かつ溶媒(B)が5～95重量%であり、さらには溶媒(A)が10～60重量%かつ溶媒(B)が40～90重量%であることが好ましい。

[0033] 溶媒(A)は沸点200°C以上が好ましく、溶媒(B)は沸点200°C未満が好ましく、さらに溶媒(A)と溶媒(B)とのそれぞれの沸点の差としては15°C以上が好ましく、さらに好ましくは25°C以上、より好ましくは35°C以上である。溶媒(B)の沸点が200°C以上であると、後述するゲル状成形物を成形した後に乾燥する工程において適切に溶媒(B)を除去することが困難となり、本発明の特徴とするような物性をもつポリオレフィン微多孔膜基材を得ることが困難となる。また、溶媒(A)の沸点が200°C未満であると、上記の乾燥工程において溶媒(A)も除去されてしまい不適切である。このように、上記乾燥工程において溶媒(B)のみを適切に除去することが本発明ポリオレフィン微多孔膜基材を得る上で重要な点であるので、当然、溶媒(A)と溶媒(B)の沸点は適切な範囲内においてある程度離れていた方が好ましい。

[0034] また、溶媒(A)および溶媒(B)には、ポリオレフィン溶液が製造され処理される温度で溶媒(A)と溶媒(B)とが混和可能であり、それによって均質の溶液を得ることができるものを選択する。

[0035] 溶媒(A)としては、大気圧における沸点が200°C以上であり、かつ、該ポリオレフィン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。以下、溶媒の大気圧における沸点を括弧内に記すが、溶媒(A)の好ましい例としては、例えば、17個以上の炭素原子を有するパラフィン(>300°C)、パラフィン油(230～300°C)、鉱油(～300°C)、ひまし油(200°C)、テトラリン(206°C)、エチレングリコール(>300°C)、グリセリン(290°C)等が挙げられる。中でも17個以上の炭素原子を有するパラフィンが特に好ましい。

[0036] 溶媒(B)としては、大気圧における沸点が200°C未満であり、かつ、該ポリオレフィン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。以下、溶媒の大気圧

における沸点を括弧内に記すが、溶媒(B)の好ましい例としては、例えば、トルエン(110°C)、キシレン(138~144°C)、9~11個の炭素原子を有するアルカン(151~196°C)、デカリン(187~196°C)、ヘキサン(69°C)、ジエチルトリアミン(107°C)、エチルジアミン(116°C)、ジメチルスルホキシド(189°C)等が挙げられる。中でもデカリンが特に好ましい。

- [0037] 該ポリオレフィン溶液(懸濁液)は一軸押出機、好ましくは二軸押出機で混練し、増粘した流体をポリオレフィン組成物の融点以上かつ融点+60°C以下の温度でTダイもしくはIダイで押し出し、チルロールまたは冷却浴に通過させ、ゲル化温度以下に急冷してゲル化することが好ましい。該ポリオレフィン溶液を押し出す温度が融点未満となると粘度が高く押し出しが困難となったり、部分的にゲルが発生し均一性を確保することが困難となる。また、該ポリオレフィン溶液の押し出し温度が融点+60°Cを超えると溶媒(B)が発泡しゲル状物が気泡を含むという問題が生じたりするため好ましくない。
- [0038] 次いで、このゲル状成形物より溶媒(B)を除去する。脱溶媒処理は、加熱等により蒸発させ除去する方法などが挙げられる。溶媒(B)を除去することにより、ゲル状成形物中に含まれる溶媒量がスラリー中に含まれる溶剤(B)の量に対して10~80重量%になることが好ましい。
- [0039] 溶媒(B)を加熱により除去するときの加熱温度は50~100°Cであることが好ましく、さらには70~90°Cであることが好ましい。これより溶媒(B)は概ねゲル状成形物中から除去される。
- [0040] ゲル状成形物中の溶剤(A)の量は5~95重量%であることが好ましい。5重量%未満では、延伸成形物中に形成される微細孔の孔径が本発明の範囲から逸脱して大きくなるため、好ましくない。一方、95重量%を越えると、延伸に伴って多量の溶媒が滲み出してしまう等の取り扱い上の問題が生じるため、好ましくない。
- [0041] 溶媒(B)を除いた後、延伸処理を行う。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み合わせによって所定の倍率で二軸延伸する。二軸延伸は、同時または逐次のどちらであってもよい。また、縦多段延伸や3、4段延伸することもできる。

- [0042] 延伸温度は、90°C以上ポリオレフィン組成物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°Cである。延伸温度がポリオレフィン組成物の融点以上となる場合は、ゲル状成形物が溶解するために延伸できない。また、延伸温度が90°C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。
- [0043] また、延伸倍率は、ゲル状成形物の厚さによって異なるが、一軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは4～20倍で行う。
- [0044] 延伸後の微多孔膜は、抽出溶剤に浸漬して溶媒(A)を抽出する。抽出溶剤としてはベンゼン、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の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。溶媒の抽出により、ポリオレフィン微多孔膜中の溶媒を1重量%未満にまで除去する。
- [0045] しかる後に、適切にアニール処理を行う。このアニール処理によって、得られるポリオレフィン微多孔膜基材の透気度、孔径、空孔率、熱収縮挙動をコントロールすることが可能となる。処理条件は、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材が得られるような適切な条件に設定すればよい。このような観点から、例えばポリエチレン微多孔膜基材の場合、アニール温度は100～125°Cが好適である。アニール温度が100°C未満であると、該ポリエチレン微多孔膜基材が張力フリーとなったとき、常温においても顕著に収縮する挙動が確認されることがあり、このような場合は取り扱いが困難となる。また、アニール温度が125°Cを超えると、熱収縮が抑制されすぎたり、空孔率が低下したり、孔径が小さくなりすぎたり、孔中で目詰まりが生じることで膜抵抗が顕著に高くなるといった不具合が生じることがあり好ましくない。
- [0046] [電池用セパレータ]
- 本発明の非水系二次電池用セパレータは、前述したポリオレフィン微多孔膜基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成され、融点200°C以上の耐熱性樹脂よりなる耐熱性多孔質層と、を備えたことを特徴とする。

- [0047] ここで、耐熱性樹脂の融点は示差走査熱量測定(DSC)や示差熱解析(DTA)といった手法により決定できる。なお、分解温度が融点より低いため実質的に上記の手法において融点が認められない樹脂も、その分解温度が200℃以上である場合は融点が200℃以上であるとみなすことができるので、このような樹脂も本発明における耐熱性樹脂に含まれる。また、該耐熱性樹脂の分子量は多孔質層を成形可能な範囲であれば特に限定されない。
- [0048] このような耐熱性樹脂の好適な例としては、例えば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およびセルロースからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられるが、特に湿式凝固法で良好な多孔質層を形成することができる点でメタ型芳香族ポリアミドが好ましい。さらにメタ型芳香族ポリアミドとしてはポリメタフェニレンイソフタルアミドが好ましい。
- [0049] さらに好ましい形態としては該耐熱性多孔質層に無機フィラーが含有されているものである。無機フィラーを適切に添加することで、シャットダウン特性を向上させたり、ポリオレフィン組成物の融点を超える高温領域での熱収縮率を抑制したり、膜抵抗を低減させたり、摩擦係数を低減させたりすることができる。無機フィラーの材質、粒子径および添加量は求める効果によって異なるため一概には言えないが、無機フィラーの材質として好ましい例はアルミナ、ジルコニア、イットリア、セリア、マグネシア、チタニア、シリカなどの金属酸化物、炭化アルミニウム、炭化チタン、炭化タングステン等の金属炭化物、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの塩の類、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挙げられる。この中でも特にアルミナが好適である。
- [0050] これら無機フィラーの粒子径は平均粒子径が0.01~1.00 μmの範囲が好ましい。平均粒子径が0.01 μmより小さいと塗工スラリーの粘度が高すぎたり、該耐熱性多孔質層が脆くなったりして成形することが困難となる。また、1.00 μmより大きいと塗工層の薄膜化が困難となり好ましくない。平均粒子径のさらに好適な範囲は0.50~1.00 μmであり、平均粒子系がこの範囲であると、前述した無機フィラーの添加効果を高いレベルで両立し引き出すことが可能となる。
- [0051] 該無機フィラーの添加量は、耐熱性多孔質層中の耐熱性樹脂と無機フィラーの合

計の体積に対して、50～75体積%の範囲が特に好適である。この範囲では、前述した無機フィラーの添加効果がより高度なレベルで得られる。すなわち、高温における熱収縮を高度に抑制し、シャットダウン機能を高機能化することが可能となり、さらに摩擦係数を低減させハンドリング良好なセパレータにもなる。

[0052] 本発明の非水系二次電池用セパレータでは耐熱性多孔質層はポリオレフィン微多孔膜基材の少なくとも一方の表面に形成されていることを特徴とするが、特に好ましい形態はポリオレフィン微多孔膜基材の両面に耐熱性多孔質層が形成されている形態である。ポリオレフィン微多孔膜基材の片面のみに耐熱性多孔質層を形成した場合はカールの問題からハンドリング性が課題となることがある。ポリオレフィン微多孔膜基材の両面へ耐熱性多孔質層を形成した場合はハンドリング性が良好であるだけでなく、耐久性も良好となり好ましい。

[0053] 本発明の非水系二次電池用セパレータの膜厚は10～25 μm の範囲が好適であり、特に10～20 μm 以下の範囲が好ましい。膜厚が25 μm を超えるとエネルギー密度の観点から実用的に問題が生じ、10 μm より薄いと強度が不十分となり正負極の短絡を防止するというセパレータ本来の機能に支障が生じる。また、このような厚みの非水系二次電池用セパレータを得るためには、該耐熱性多孔質層の厚みは2～10 μm の範囲が好ましく、特に4～8 μm の範囲が好適である。ここで、ポリオレフィン微多孔膜基材の両面に耐熱性多孔質層を形成した場合は、表裏に形成された耐熱性多孔質層の合計の厚みを耐熱性多孔質層の厚みとする。耐熱性多孔質層の厚みが2 μm より薄いと十分な耐熱性を確保することが困難となり好ましくない。

[0054] 本発明の非水系二次電池用セパレータの空孔率は、30～80%の範囲が好適であり、特に50～70%の範囲が好ましい。空孔率が80%を超えると十分な耐熱性を確保することが困難となり好ましくない。また、30%より低くなると膜抵抗が高くなり十分な放電性を確保することができない。

[0055] 本発明の非水系二次電池用セパレータの透気度(JIS P8117)は450秒/100cc以下の範囲が好ましく、400秒/100cc以下が特に好ましい。透気度が450秒/100ccを超えると放電性に支障をきたすことがあり好ましくない。

また、本発明のセパレータの透気度(JIS P8117)からポリオレフィン微多孔膜基

材の透気度(JIS P8117)を差し引いた値の絶対値を透気度差と称した場合、この透気度差は150秒/100cc以下であることが好ましく、100秒/100cc以下であればさらに好ましい。この透気度差は耐熱性多孔質層の透過性といった尺度になるだけでなく、ポリオレフィン微多孔膜基材と耐熱性多孔質層との界面がどの程度良好な透過性を有しているかという尺度にもなる。この値が150秒/100ccを超えると該界面が良好な透過性を有していない可能性が極めて高く、このような場合は該界面がイオン移動の律速となり放電性が著しく低下することもあり好ましくない。

[0056] 本発明における非水系二次電池用セパレータにおいて、膜抵抗は $1\sim 5\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ が好ましい。ここで膜抵抗とは、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを重量比で1:1の混合溶媒に LiBF_4 を1M溶解した電解液を用い、 20°C で測定された値である。

セパレータの目付は、膜厚および空孔率を上記の範囲となるように調整した結果定まるものであるが、概ね $5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。なお、目付けは構成材料の比重によって大きく異なる値となり一概に定められるものではないため、本発明は上記の範囲に制限されるものではない。

セパレータの熱収縮率はMD方向、TD方向ともに $1\sim 30\%$ が好ましく、さらに $1\sim 20\%$ が好ましい。ここで熱収縮率とは、サンプルを張力なしで 175°C にて熱処理したときのサンプル寸法の減少率をいう。

[0057] 前述した構成のセパレータは非水系二次電池のセパレータとして好適に用いることが可能である。一般に、非水系二次電池はいずれも正極と負極とがセパレータを介して接合されたものが電解液を含み、これが外装に封入された構成となっている。

[0058] 負極としてはリチウム金属箔、負極活物質がバインダーにより結着され集電体上に成形されたものが挙げられる。負極活物質としてはリチウムを吸蔵することができる黒鉛、ハードカーボンなどの炭素系粉末及び繊維、リチウムと合金化が可能なアルミニウム、スズ、シリコンなどが挙げられる。バインダーはポリフッ化ビニリデン、カスボキシメチルセルロースなどが挙げられる。集電体は銅箔が一般的である。

[0059] 正極は正極活物質がバインダーにより結着され集電体上に成形されたものが一般的である。正極活物質はコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム

、リン酸鉄リチウムなどが挙げられる。バインダーはポリフッ化ビニリデンが一般的であり、集電体はアルミ箔が一般的である。

[0060] 電解液はリチウム塩が非水溶媒に溶解した構成となっている。リチウム塩としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられ、現状は LiPF_6 が一般的である。非水溶媒はカーボネート系溶媒が一般的であり、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-ブチロラクトンなどが具体的に挙げられ、これら単独または混合して用いている。

[0061] 外装はステンレス製の缶、アルミ製の缶、アルミラミネートフィルムパックなどが挙げられる。また電池の形状はボタン型、円筒型、角型などいずれの系において本発明のセパレータは適用可能である。

[0062] [非水系二次電池用セパレータの製造方法]

前述した本発明の非水系二次電池用セパレータにおいて、該耐熱性多孔質層は、該耐熱性樹脂を溶剤に溶解し塗工液を得て、この塗工液を該ポリオレフィン微多孔膜基材の少なくとも一方の面に塗工し、これを凝固、水洗、乾燥することでポリオレフィン微多孔膜上に一体化形成する。この方法で耐熱性多孔質層を形成する場合、ポリオレフィン微多孔膜基材の構成は極めて重要である。前述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜基材は高空孔率であるにも関わらずその孔径は小さい。このような基材を適用することで、ポリオレフィン微多孔膜上に耐熱性多孔質層を湿式凝固法にて被覆形成した電池用セパレータについての一般的な課題、すなわちシャットダウン特性およびイオン透過性の低下を大幅に改善することができる。この効果は、特に両面に耐熱性多孔質層を被覆する場合において顕著である。

[0063] 該塗工液には耐熱性樹脂を溶媒に溶解したものを適用する。ここで、該溶媒は、耐熱性樹脂を良好に溶解する良溶媒と耐熱性樹脂に対して貧溶媒に相当する溶媒とを組み合わせたものが適切であり、このような溶媒を選定することでマイクロ相分離構造を形成させ好適な多孔質層を形成することができる。

[0064] 該良溶媒は、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が挙げられる。また、貧溶媒として好適なものは、水、メタノール、エタノールといったアルコール類、ブタンジオール、ヘキサジオールといったジオ

ール類、エチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールといったグリコール類が挙げられる。尚、これら良溶媒と貧溶媒の混合比は溶媒の組み合わせにより好適に選定される。

- [0065] 該耐熱性多孔質層に無機フィラーを添加する場合は、前記塗工溶液に無機フィラーを分散させたスラリーを適用すればよい。
- [0066] 該塗工液をポリオレフィン微多孔膜基材へ塗工する方法は、ナイフコーター、ダイコーター、グラビアコーター、マイヤーバーコーター、リバーロールコーターなどの塗工方式が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜基材の両面に耐熱性多孔質層を形成する場合は、塗工液が凝固される前にポリオレフィン微多孔膜基材の表裏面に該塗工液を塗工した方が、生産性が高く好適である。ポリオレフィン微多孔膜基材の両面に塗工液を塗工する方法としては、2本の対峙したマイヤーバー、リバーロール、ダイなど間にポリオレフィン微多孔膜基材を通し、両面同時に塗工液を塗工する方法が好適である。
- [0067] 塗工液を塗工したポリオレフィン微多孔膜基材は凝固されるが、凝固の方法としては塗工液に用いた溶媒と水からなる凝固液中に浸漬する方法が生産性の観点から好ましい。凝固浴の組成は塗工液の組成にあわせて好適なものを選定すればよく、特に限定されるものではないが、概ね重量比で塗工液に用いた溶媒：水＝20～60：80～40の範囲が好適である。
- [0068] 凝固後、凝固液を除去するために水洗を行い、この水を乾燥することで本発明の非水系二次電池用セパレータを得ることができる。

実施例

[0069] <ポリエチレン微多孔膜基材>

本実施例において、ポリエチレン微多孔膜基材の各種物性の測定方法は以下の通りである。

[膜厚]

接触式の膜厚計(ミツトヨ社製)にて、サンプルについて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の円柱状のものをを用い、接触端子に1.2kg/cm²の荷重が印加されるような条件で測定した。

[透気度]

透気度(秒/100cc)はJIS P8117に従い測定した。また、単位厚み当たりの透気度は測定された透気度(秒/100cc)を膜厚(μm)で割ることで求めた。

[空孔率]

ポリエチレン微多孔膜基材を10cm×10cmに切り出し重量を測定する。重量を面積で割ることで目付(g/m^2)を求める。目付を膜厚で割ることで、ポリエチレン微多孔膜基材の嵩密度 d_1 (g/cm^3)を求める。ポリエチレンの真密度を d_0 として、空孔率 ε (%)は $\varepsilon = (1 - d_1 / d_0) \times 100$ より算出した。

[膜抵抗]

サンプルを2.6cm×2.0cmのサイズに切り出した。切り出したサンプルを、非イオン性界面活性剤(花王社製;エマルゲン210P)を3重量%溶解したメタノール溶液に浸漬し、風乾した。厚さ20 μm のアルミ箔を、2.0cm×1.4cm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の重量比で混合された溶媒中に LiBF_4 を1M溶解させたものを用い、この電解液を上記セパレータに含浸させた。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した。このセルを20°Cの恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で、振幅10mV、周波数100kHzにてこのセルの抵抗を測定した。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、傾きを求めた。この傾きに、電極面積である2.0cm×1.4cm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。

[熱収縮率]

ポリエチレン微多孔膜基材を18cm(MD方向)×6cm(TD方向)に切り出す。TD方向を2等分する線上に上部から2cm、17cmの箇所(点A、点B)に印をする。また、MD方向を2等分する線上に左から1cm、5cmの箇所(点C、点D)に印をする。これにクリップをつけ(クリップをつける場所はMD方向の上部2cm以内の箇所)105°Cに調整したオープンの中につるし、無張力下で30分間熱処理をする。2点AB間、C

D間の長さを熱処理前後で測定し、以下の式4, 5から熱収縮率を求めた。

MD方向熱収縮率 = {(熱処理前のABの長さ - 熱処理後のABの長さ) / 熱処理前のABの長さ} × 100…(式4)

TD方向熱収縮率 = {(熱処理前のCDの長さ - 熱処理後のCDの長さ) / 熱処理前のCDの長さ} × 100…(式5)

[突刺強度]

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0.5mm、突刺速度2mm/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Φ11.3mm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。

[0070] [実施例1]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126(重量平均分子量415万、融点141°C)とGURX143(重量平均分子量56万、融点135°C)を用いた。GUR2126とGURX143を1:9(重量比)となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%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-350P;沸点480°C)とデカリン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=30:45:25(重量比)である。このポリエチレン溶液を148°C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。該ベーステープを60°Cで8分、95°Cで15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90°C、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105°Cとした。横延伸の後に125°C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°Cで乾燥し、120°Cでアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表1に示す。

[0071] [実施例2]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126(重量平均分子量415万、融点141°C)とGURX143(重量平均分子量56万、融点135°C)を用いた。GUR21

26とGURX143を3:7(重量比)となるようにして、ポリエチレン濃度が25重量%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-350P;沸点480°C)とデカリン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=25:37.5:37.5(重量比)である。このポリエチレン溶液を148°C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。該ベーステープを60°Cで8分、95°Cで15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90°C、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105°Cとした。横延伸の後に125°C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°Cで乾燥し、120°Cでアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表1に示す。

[0072] [実施例3]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126(重量平均分子量415万、融点141°C)とGURX143(重量平均分子量56万、融点135°C)を用いた。GUR2126とGURX143を5:5(重量比)となるようにして、ポリエチレン濃度が21重量%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-350P;沸点480°C)とデカリン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=21:31.5:47.5(重量比)である。このポリエチレン溶液を148°C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。該ベーステープを60°Cで8分、95°Cで15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90°C、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105°Cとした。横延伸の後に125°C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°Cで乾燥し、120°Cでアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表1に示す。

[0073] [実施例4]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126(重量平均分子量415万、融点141°C)とGURX143(重量平均分子量56万、融点135°C)を用いた。GUR2126とGURX143を7:3(重量比)となるようにして、ポリエチレン濃度が17重量%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-350P;沸点480°C)とデカリン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=17:51:32(重量比)である。このポリエチレン溶液を148°C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。該ベーステープを60°Cで8分、95°Cで15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90°C、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105°Cとした。横延伸の後に125°C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°Cで乾燥し、120°Cでアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表1に示す。

[0074] [実施例5]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126(重量平均分子量415万、融点141°C)とGURX143(重量平均分子量56万、融点135°C)を用いた。GUR2126とGURX143を3:7(重量比)となるようにして、ポリエチレン濃度が25重量%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-350P;沸点480°C)とデカリン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=21:31.5:47.5(重量比)である。このポリエチレン溶液を148°C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。該ベーステープを60°Cで8分、95°Cで15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90°C、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105°Cとした。横延伸の後に125°C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°Cで乾燥し、120°Cでアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表1に

示す。

[0075] <非水系二次電池用セパレータ>

本実施例において、非水系二次電池用セパレータの各種物性の測定方法は以下の通りである。

[塗工量]

ポリエチレン微多孔膜基材の目付と同様の方法にて作製した非水系二次電池用セパレータの目付を測定する。ポリエチレン微多孔膜基材の目付を非水系二次電池用セパレータの目付から引いた値を塗工量とした。

[膜厚]

ポリエチレン微多孔膜基材と同様の方法にて測定した。

[透気度]

JIS P8117に従い測定した。

[膜抵抗]

ポリエチレン微多孔膜基材と同様の方法にて測定した。

[熱収縮率]

処理温度を175°Cとした以外はポリエチレン微多孔膜基材と同様の方法で測定した。

[シャットダウン(SD)特性]

まず、セパレータをΦ19mm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)の3重量%メタノール溶液中に浸漬して風乾する。そしてセパレータに電解液を含浸させSUS板(Φ15.5mm)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の重量比で混合された溶媒中に、 LiBF_4 を1M溶解させたものを用いた。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プンの中に入れた。昇温速度1.6°C/分で昇温させ、同時に振幅10mV、1kHzの周波数の交流を印加することでセルの抵抗を測定した。セルの抵抗が $10^4 \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 以上となったときシャットダウンが起こったと判断し、そのときの温度をシャットダウン温度とした。また、シャットダウン特性は、シャットダウンが起こり、200°Cまでセルの抵抗が $10^3 \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 以上を維持した場合において○

と判断した。シャットダウン(SD)が起こらない場合や、200°Cに到達する前にセルの抵抗が $10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 未満となった場合は×と判断した。

[0076] [実施例6~10]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス(登録商標; 帝人テクノプロダクツ社製)と平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ のアルミナ(昭和電工社製; AL-160SG-3)が重量比15:85となるように調整し、これらをコーネックスが5.5重量%となるように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)が重量比50:50となっている混合溶媒に混合し、塗工液を作製した。マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液適量のせた。実施例1~5で作製したポリエチレン微多孔膜基材を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、当該基材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 $20 \mu\text{m}$ 、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水:DMAc:TPG=50:25:25で40°Cとなっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行い、該ポリエチレン微多孔膜基材の表裏面に耐熱性多孔質層を形成した。得られた実施例6~10に係る非水系二次電池用セパレータの物性を表2に示す。

[0077] [実施例11~15]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス(登録商標; 帝人テクノプロダクツ社製)が6.0重量%となるように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)が重量比60:40となっている混合溶媒に混合し塗工液を作製した。マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液適量のせた。実施例1~5で作製したポリエチレ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エチレ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 $20 \mu\text{m}$ 、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水:DMAc:TPG=50:30:20で40°Cとなっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行い、該ポリエチレン微多孔膜の表裏面に耐熱性多孔質層を形成した。得られた実施例11~15に係る非水系二次電池用セパレータの物性を表2に示す。

[0078] [比較例1~4]

比較基材として表1に示すリチウムイオン二次電池セパレータ用ポリエチレン微多

孔膜A(旭化成ケミカルズ社製;品番SV781)、B(東燃化学社製;品番E16MMS)、C(東燃化学社製;品番F12BMS)、D(旭化成ケミカルズ社製;品番NR312)を用いた。これらの比較基材A~Dの物性は表1に示した通りである。比較基材A~Dの表裏面に実施例6~10と同様の方法で耐熱性多孔質層を形成した。ただし、比較基材A及びBについてはマイヤーバー間のクリアランスを30 μ mとした。得られた比較例1~4に係る非水系二次電池用セパレータの物性を表2に示す。

[0079] [比較例5~8]

表1に示した物性を有する比較基材A~Dの表裏面に実施例11~15と同様の方法で耐熱性多孔質層を形成した。ただし、比較基材A及びBについてはマイヤーバー間のクリアランスを30 μ mとした。得られた比較例5~8に係る非水系二次電池用セパレータの物性を表2に示す。

[0080] [表1]

	膜厚 μm	空孔率 %	透気度		膜抵抗 (Y) ohm · cm ²	Y/X ohm · cm ² / (秒/100cc)	熱収縮率 %		突刺強度 g
			(X) 秒/100cc	秒/100cc · μm			MD	TD	
実施例 1	11.5	86	301	26	2.641	8.8×10^{-3}	28.3	6.7	380
実施例 2	10.5	86	306	29	2.501	8.1×10^{-3}	29.2	8.0	393
実施例 3	12.0	87	351	29	2.580	7.3×10^{-3}	24.9	8.5	475
実施例 4	14.7	47	199	14	1.960	9.8×10^{-3}	25.5	11.9	511
実施例 5	10.9	41	250	23	2.190	8.8×10^{-3}	25.7	6.8	344
比較基材 A	18.0	50	88	5	4.549	5.1×10^{-2}	2.3	1.7	340
比較基材 B	16.0	81	421	26	5.101	1.2×10^{-2}	4.5	3.4	409
比較基材 C	11.0	33	319	29	3.648	1.1×10^{-2}	5.0	3.5	443
比較基材 D	12.0	32	240	20	3.678	1.5×10^{-2}	5.4	3.2	302

[0081] [表2]

	基材	塗工量 g/m ²	膜厚 μm	透気度 秒/100cc	膜抵抗 ohm・cm ²	熱収縮率 %		SD 特性
						MD	TD	
実施例 6	実施例 1	10.32	24.5	351	3.711	13.7	17.5	○ (144℃)
実施例 7	実施例 2	11.07	23.8	349	3.610	14.7	18.5	○ (145℃)
実施例 8	実施例 3	7.83	20.8	396	3.745	18.3	21.3	○ (145℃)
実施例 9	実施例 4	8.07	20.5	278	3.200	18.4	20.4	○ (147℃)
実施例 10	実施例 5	10.50	24.1	315	3.543	13.9	18.3	○ (145℃)
実施例 11	実施例 1	2.56	15.6	400	3.834	16.5	23.5	○ (144℃)
実施例 12	実施例 2	2.48	14.7	401	3.795	17.8	24.8	○ (145℃)
実施例 13	実施例 3	2.69	17.0	455	3.855	19.6	22.6	○ (146℃)
実施例 14	実施例 4	2.85	20.3	295	3.254	16.3	22.5	○ (147℃)
実施例 15	実施例 5	2.77	16.2	349	3.612	16.9	22.9	○ (145℃)
比較例 1	比較基材 A	12.72	22.8	236	6.857	30.9	4.5	×*
比較例 2	比較基材 B	8.10	21.9	598	6.258	21.8	18.5	○ (141℃)
比較例 3	比較基材 C	7.31	16.3	455	5.293	21.2	18.3	○ (147℃)
比較例 4	比較基材 D	6.87	19.1	354	5.322	22.0	13.3	○ (152℃)
比較例 5	比較基材 A	2.05	21.0	195	6.400	63.8	6.7	×*
比較例 6	比較基材 B	2.50	22.0	622	6.737	27.3	20.0	○ (144℃)
比較例 7	比較基材 C	3.02	18.0	467	5.073	20.7	10.1	○ (150℃)
比較例 8	比較基材 D	2.40	18.0	399	5.438	22.4	13.4	×*

*シャットダウンが起こらなかった。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によればシャットダウン特性に優れ、耐熱性が高く、膜抵抗が低い非水系二次電池用セパレータが得られるので、非水系二次電池の性能を向上させかつ安全

性を確保するのに有効である。

請求の範囲

- [1] ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に耐熱性多孔質層が被覆され一体化されている非水系二次電池用セパレータに用いるポリオレフィン微多孔膜であつて、
- (A)膜厚が5～20 μm であり、
 - (B)空孔率が35～50%であり、
 - (C)単位厚み当りの透気度(JIS P8117)が10～30秒/100cc・ μm であり、かつ、膜全体の透気度(JIS P8117)が400秒/100cc以下であり、
 - (D)透気度(JIS P8117)をX秒/100cc、前記ポリオレフィン微多孔膜に電解液を含浸させたときの膜抵抗をYohm・ cm^2 としたとき、 $Y/X=1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}$ ohm・ cm^2 /(秒/100cc)である
- ことを特徴とする非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- [2] MD方向およびTD方向の少なくともいずれか一方の105℃における熱収縮率が20～40%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- [3] 突刺強度が300g以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- [4] 前記ポリオレフィンがポリエチレンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材。
- [5] 大気圧における沸点が200℃以上の溶媒(A)および200℃未満の溶媒(B)からなる混合溶媒に、主としてポリオレフィンからなるポリオレフィン組成物を1～35重量%溶解させた溶液を調整し、当該溶液を前記ポリオレフィン組成物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し、前記ゲル状組成物から前記溶媒(B)を除去した後、延伸し、次いで前記溶媒(A)を除去し、アニールすることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- [6] 前記ポリオレフィン組成物100重量部に対し前記溶媒(A)を50重量部以上用いることを特徴とする請求項5に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多

孔膜基材の製造方法。

- [7] 前記ポリオレフィンがポリエチレンであることを特徴とする請求項5または6に記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- [8] 前記溶媒(A)はパラフィン、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およびグリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- [9] 前記溶媒(B)はデカリン、トルエン、キシレン、炭素数9～11のアルカン、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およびヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- [10] 前記アニールの処理温度が100～125℃であることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材の製造方法。
- [11] 請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータ用ポリオレフィン微多孔膜基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成され、融点200℃以上の耐熱性樹脂よりなる耐熱性多孔質層と、を備えたことを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
- [12] 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およびセルロースからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項11に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [13] 前記耐熱性樹脂がメタ型芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項12に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [14] 前記耐熱性多孔質層に無機フィラーが含有されていることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [15] 前記無機フィラーが金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩および硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1

4に記載の非水系二次電池用セパレータ。

- [16] 前記無機フィラーがアルミナであることを特徴とする請求項15に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [17] 前記耐熱性多孔質層が、前記耐熱性樹脂を溶剤に溶解して塗工液を得て、この塗工液を前記ポリオレフィン微多孔膜基材の少なくとも一方の面に塗工し、これを凝固、水洗、乾燥することで前記ポリオレフィン微多孔膜基材上に一体化されたものであることを特徴とする請求項11～16のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [18] 前記塗工液が無機フィラーの分散されたスラリーであることを特徴とする請求項17に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [19] 正極と、負極と、これら電極の間に設けられたセパレータと、非水系の電解液とを備えた非水系二次電池であって、
前記セパレータは請求項11～18のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータであることを特徴とする非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/060281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
H01M2/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	JP 2006-111712 A (Teijin Solufill Ltd.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claims; Par. Nos. [0023] to [0040], [0043] to [0045] (Family: none)	1-10 11-19
A	JP 2001-23602 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims; Par. Nos. [0004] to [0006], [0013] to [0018], [0021] to [0025] (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 September, 2008 (17.09.08)	Date of mailing of the international search report 30 September, 2008 (30.09.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060281

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 2002-69221 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. Nos. [0017] to [0035]; examples & US 2002/0034689 A1 & US 2006/0055075 A1 & EP 1168469 A2 & DE 60128422 D & CN 1331496 A & CN 1840575 A & CA 2350379 A1	1-19
A	JP 11-158304 A (Nitto Denko Corp.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0020], [0023] to [0027], [0053] to [0054], [0057]; table 2 (Family: none)	1-19
A	JP 2007-125821 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 May, 2007 (24.05.07), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0020] to [0021], [0026]; tables 1 to 2 (Family: none)	1-19
A	JP 11-123799 A (Ube Industries, Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Par. Nos. [0019] to [0020], [0027] (Family: none)	3
A	JP 2000-248093 A (Tonen Chemical Corp.), 12 September, 2000 (12.09.00), Par. No. [0020] (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
X A	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、[0023]-[0040]、[0043]-[0045] (ファミリーなし)	1-10 11-19
A	JP 2001-23602 A (住友化学工業株式会社) 2001.01.26, 特許請求の範囲、[0004]-[0006]、[0013]-[0018]、[0021]-[0025] (ファミリーなし)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 17.09.2008	国際調査報告の発送日 30.09.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 本多 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3839

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-69221 A (住友化学工業株式会社) 2002.03.08, 特許請求の範囲、[0017]-[0035]、実施例 & US 2002/0034689 A1 & US 2006/0055075 A1 & EP 1168469 A2 & DE 60128422 D & CN 1331496 A & CN 1840575 A & CA 2350379 A1	1-19
A	JP 11-158304 A (日東電工株式会社) 1999.06.15, 特許請求の範囲、[0018]、[0020]、[0023]-[0027]、[0053]-[0054]、[0057]、表 2 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2007-125821 A (東洋紡績株式会社) 2007.05.24, 請求項 1~11、[0020]-[0021]、[0026]、表 1-2 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 11-123799 A (宇部興産株式会社) 1999.05.11, [0019]-[0020]、[0027] (ファミリーなし)	3
A	JP 2000-248093 A (東燃化学株式会社) 2000.09.12, [0020] (ファミリーなし)	3