(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7395827号
(P7395827)

(45)発行日　令和5年12月12日(2023.12.12)

(24)登録日　令和5年12月4日(2023.12.4)

(51)国際特許分類

		FI		
C08J 9/00 (2006.01)		C08J	9/00	ACES
B32B 5/18 (2006.01)		B32B	5/18	101
B32B 27/32 (2006.01)		B32B	27/32	Z
H01M 50/409 (2021.01)		H01M	50/409	
H01G 11/52 (2013.01)		H01G	11/52	

請求項の数　7　（全22頁）

(21)出願番号　特願2019-30636(P2019-30636)
(22)出願日　平成31年2月22日(2019.2.22)
(65)公開番号　特開2019-143142(P2019-143142A)
(43)公開日　令和1年8月29日(2019.8.29)
審査請求日　令和4年2月16日(2022.2.16)
(31)優先権主張番号　特願2018-30550(P2018-30550)
(32)優先日　平成30年2月23日(2018.2.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　久万 琢也
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内
(72)発明者　下川床 遼
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内
(72)発明者　石原 毅
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内
(72)発明者　豊田 直樹
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　多孔性ポリオレフィンフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１層からなる多孔性ポリオレフィンフィルムであって、膜厚２０μｍに換算したフィルムの突刺強度が６．４Ｎ以上であり、多孔性ポリオレフィンフィルムの空孔率をΦ（％）、シャットダウン温度をT_{SD}（℃）、各層の融点の内、最も低い融点をＴｍ（℃）としたとき、下記２式を共に満足し、シャットダウン温度T_{SD}が１３５℃以下であり、フィルムの長手方向の引張強度をM_{MD}、幅方向の引張強度をM_{TD}としたとき、M_{MD}およびM_{TD}がいずれも８０ＭＰａ以上である多孔性ポリオレフィンフィルム。

$Tm-T_{SD} \geqq 0$　式（１）

$\Phi \geqq 40$　式（２）

【請求項２】

フィルムの長手方向の引張伸度をE_{MD}、幅方向の引張伸度をE_{TD}としたとき、下記式（３）を満足する、請求項１に記載の多孔性ポリオレフィンフィルム。

$(M_{MD} \times E_{MD} + M_{TD} \times E_{TD}) / 2 \geqq 13000$　式（３）

【請求項３】

ポリエチレンを主成分とする、請求項１または２に記載の多孔性ポリオレフィンフィルム。

【請求項４】

前記ポリエチレンがエチレン・１－ヘキセン共重合体を主成分とする請求項３に記載の多孔性ポリオレフィンフィルム。

【請求項５】
請求項４に記載のポリエチレンが融点１３０～１３５℃、分子量３５万以下のα－オレフィンを含有する高密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項４に記載の多孔性ポリオレフィンフィルム。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の多孔性ポリオレフィンフィルムを用いた電池用セパレータ。
【請求項７】
請求項６に記載の電池用セパレータを用いた二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電池用セパレータとして用いたとき安全性および出力特性に優れた多孔性ポリオレフィンフィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
多孔性ポリオレフィンフィルムは、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電池大型化および高エネルギー密度化・高容量化・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】
シャットダウン特性とは、電池内部が過充電状態で過熱した時に、溶融して孔閉塞し、電池反応を遮断することにより、電池の安全性を確保する性能のことであり、孔閉塞する温度であるシャットダウン温度が低いほど安全性の効果は高いとされている。
【０００４】
また、電池容量増加に伴い部材（セパレータ）の薄膜化が進んでおり、捲回時や電池内の異物などによる短絡を防ぐためにも、セパレータの突刺強度やＭＤ（機械、長手方向）およびＴＤ（機械、長手と垂直方向）の引張強度および伸度の増加が求められている。
【０００５】
高強度化の手法としては延伸倍率増加による配向制御や高分子量ポリオレフィンを用いる手法がとられており、低温シャットダウンの手法としては、分子量の低下による原料の低融点化が行われている。
【０００６】
特許文献１には、高安全性、かつ高い透過性能と高い機械的強度を併せ持つ微多孔膜を提供する手法として比較的大きな分子量のポリエチレンを逐次延伸により製造する手法が記載されている。得られる微多孔膜は高い透過性と強度を達成し、さらに、セパレータが高温にさらされた時の突き破れ温度が高く、良好な熱収縮特性を有している。しかしながら、比較的大きな分子量のポリエチレンを用いていることから融点が高く、加えて、逐次延伸により製造しているため、ポリマーが高度に配向し、その結果、融点が高くなり、シャットダウン温度が高くなっている。
【０００７】
特許文献２には、粘度平均分子量１０～３０万のポリエチレンと粘度平均分子量７０万以上のポリエチレンを用いてシャットダウン特性及び高強度を達成する手法が記載されている。強度を維持するために比較的分子量の大きな成分を主原料として用いているため、シャットダウン温度が１３７℃と高く、十分なシャットダウン性能が得られていない。通常、分子量の低いポリエチレンを用いると融点が低下するため熱処理時に孔が閉塞し空孔

率が低下する。特許文献２では、無機粒子を添加することで高閉塞を抑制し高い空孔率を維持しているが、無機粒子を用いて空孔を形成しているため膜構造が不均一になりやすいといったデメリットがある。

【０００８】

特許文献３には、耐酸化性と安全性を両立する目的でエチレンとイソブチレンの共重合体樹脂を使用する手法が記載されている。エチレンとイソブチレンの共重合体を使用することで分子量５０万と比較的大きな分子量でありながら原料の低融点化を達成し、高強度、良好な空孔閉塞性、低熱収縮率を維持しているが、融点が１３０℃と低いため、空孔率も低くなってしまい、電池用セパレータとして用いたとき出力特性が低下する場合があった。

【０００９】

特許文献４および５には、積層膜を用いてシャットダウン温度と強度の機能分離を行う手法が記載されている。シャットダウン温度が１３０℃程度と良好な安全性能を得ているが、低分子量、低融点のポリエチレンを使用しているため空孔率が低く、更に十分な強度が得られていない。また、通常、低分子量のポリエチレンを用いると超高分子量のポリエチレンに比べ同一延伸倍率で比較した際に配向が進むため高強度となるが、伸度が減少する。そのため、特許文献４、５には引張強度および伸度の記載はないが、低分子量ポリエチレンを使用しているため引張伸度が低下していると考えられる。

【００１０】

上記のように高エネルギー密度化・高容量化・高出力化に伴う多様化する顧客のニーズに対し電池性能を損ねることなく安全性の高いセパレータの開発には改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【文献】特開２００９－１０８３２３号公報
【文献】特開２００８－２６６４５７号公報
【文献】特開２００９－１３８１５９号公報
【文献】特開２０１５－２０８８９３号公報
【文献】特許第４０９８４０１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

本発明の課題は、上記した問題点を解決することにある。すなわち、電池用セパレータとして用いたとき安全性および出力特性に優れた多孔性ポリオレフィンフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、少なくとも１層からなる多孔性ポリオレフィンフィルムであって、膜厚２０μｍに換算したフィルムの突刺強度が５．０Ｎ以上であり、多孔性ポリオレフィンフィルムの空孔率をΦ（％）、シャットダウン温度をT_{SD}（℃）、各層の融点の内、最も低い融点をＴｍ（℃）としたとき、下記２式を共に満足することを特徴とする。

【００１４】

$$Tm - T_{SD} \geqq 0 \qquad \text{式（１）}$$

$$\Phi \geqq 40 \qquad \text{式（２）}$$

【発明の効果】

【００１５】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、電池用セパレータとして用いたとき安全性および出力特性に優れることから、電気自動車などの高エネルギー密度化、高容量化および高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして好適に使用することができ

る。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、膜厚２０μｍに換算したフィルムの突刺強度が５．０Ｎ以上であることが好ましい。より好ましくは５．５Ｎ以上、更に好ましくは６．５Ｎ以上、最も好ましくは６．５Ｎ以上である。突刺強度が５．０Ｎ未満であると、薄膜にした時に捲回時や電池内の異物などによる短絡が生じやすくなり、電池の安全性が低下する場合がある。安全性向上の観点からは突刺強度は高いほど好ましいが、シャットダウン温度の低温化と突刺強度の向上はトレードオフとなる場合が多く、１５Ｎ程度が上限である。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】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、多孔性ポリオレフィンフィルムの空孔率Φが４０％以上である。空孔率はより好ましくは４１％以上、更に好ましくは４２％以上、最も好ましくは４５％以上である。空孔率が４０％未満であると、電池用セパレータとして用いたときに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がある。空孔率は、出力特性の観点からは高いほど好ましいが、高すぎると強度が低下する場合があるため７０％程度が上限である。空孔率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や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

【００１８】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、少なくとも１層からなる多孔性ポリオレフィンフィルムであって、シャットダウン温度をT_{SD}（℃）、各層の融点の内、最も低い融点をＴｍ（℃）としたとき、Ｔｍ－T_{SD}の値が０以上である。Ｔｍ－T_{SD}の値はより好ましくは１以上、更に好ましくは１．５以上、更に好ましくは２以上、更に好ましくは４以上である。Ｔｍ－T_{SD}の値が０未満であると、フィルムの融点Ｔｍが低すぎるため、ポリマーの結晶性が十分でなく、延伸過程での開孔が不十分であり、出力特性が低下する場合や、シャットダウン温度が高く電池の安全性が低下する場合があった。出力特性と安全性の両立の観点から、Ｔｍ－T_{SD}の値は大きいほど好ましいが、１５程度が上限である。Ｔｍ－T_{SD}の値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や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

【００１９】

Ｔｍ－T_{SD}の値が０以上であることは、すなわち、フィルムのシャットダウン温度がフィルムの融点以下であることを意味する。通常、多孔性フィルムのシャットダウン温度を低くする手法としては、低温で融解する低融点ポリマーを原料に添加することで達成されてきた。しかし低融点ポリマーは結晶性が低いため、延伸過程での開孔が不十分であり、得られる多孔性フィルムの空孔率が低下する傾向にあり、電池の出力特性と安全性を両立することは困難であった。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式（１）および式（２）を同時に満たし、電池の出力特性と安全性を両立可能とした。

【００２０】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、シャットダウン温度T_{SD}が１３５℃以下であることが好ましい。より好ましくは１３３℃以下、更に好ましくは１３０℃以下、最も好ましくは１２８℃以下である。シャットダウン温度が１３５℃を超えると、電気自動車などの高エネルギー密度化・高容量化・高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして用いたときに安全性が低下する場合がある。シャットダウン温度が１００℃以下となると、通常の使用環境下でも孔が閉じ、電池特性が悪化してしまうため、シャットダウン温度は１００℃程度が下限である。シャットダウン温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や熱固定条件

を後述する範囲内とすることが好ましい。

【００２１】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、フィルムの長手方向の引張強度をM_{MD}、幅方向の引張強度をM_{TD}とした時（単位、ＭＰａ）、M_{MD}およびM_{TD}がいずれも８０ＭＰａ以上であることが好ましい。引張強度はより好ましくは９０ＭＰａ以上、更に好ましくは１００ＭＰａ以上、最も好ましくは１２０ＭＰａ以上である。引張強度が８０ＭＰａ未満であると、薄膜にした時に捲回時や電池内の異物などによる短絡が生じやすくなり、電池の安全性が低下する場合がある。安全性向上の観点からは引張強度は高いほど好ましいが、シャットダウン温度の低温化と引張強度の向上はトレードオフとなる場合が多く、２００ＭＰａ程度が上限である。引張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。

【００２２】

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。

【００２３】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、フィルムの長手方向の引張伸度をE_{MD}、幅方向の引張伸度をE_{TD}とした時（単位、％）、下記式（３）を満足することが好ましい。

【００２４】

$$（M_{MD}\times E_{MD}+M_{TD}\times E_{TD}）／２\geqq １３０００ \quad 式（３）$$

式（３）の左辺はフィルムの引張強度と引張伸度の積のＭＤ方向とＴＤ方向の平均値であり、多孔性フィルムの強靭性（タフネス（ＭＰａ・％））を示す。タフネスはより好ましくは１４０００以上であり、更に好ましくは１５０００以上、最も好ましくは１６０００以上である。タフネスが１３０００未満であると、薄膜にした時に捲回時や電池内の異物などによる短絡が生じやすくなり、電池の安全性が低下する場合がある。安全性向上の観点からはタフネスは高いほど好ましいが、実質的には３００００程度が上限である。また、タフネスを向上するとシャットダウン温度が高くなったり、空孔率が低下する場合があり、両者の両立の観点からタフネスは２００００以下であることが好ましく、１８０００以下であることがより好ましい。タフネス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。

【００２５】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、膜厚２０μｍに換算したフィルムの透気抵抗（ガーレー値）が３５０秒／１００ｃｃ以下であることが好ましい。透気抵抗はより好ましくは３００秒／１００ｃｃ以下、更に好ましくは２５０秒／１００ｃｃ以下、最も好ましくは２００秒／１００ｃｃ以下である。透気抵抗が３５０秒／１００ｃｃを超えると、電池用セパレータとして用いたときに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がある。透気抵抗は、出力特性の観点からは低いほど好ましいが、低すぎると強度が低下する場合があるため２０秒／１００ｃｃ程度が上限である。透気抵抗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や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

【００２６】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムの厚みは用途によって適宜調整されるものであり特に限定はされないが、３μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましい。厚みが３μｍ未満であると、ハンドリングが困難になる場合があり、１００μｍを超えると、樹脂量が増加して生産性が低下する場合がある。厚みは、３μｍ以上４０μｍ以下であることがより好ましく、３μｍ以上３０μｍ以下であることが更に好ましく、５μｍ以上２５μｍ以下であることが最も好ましい。厚みは他の物性を悪化させない範囲内で、押出機のスク

リュウ回転数、未延伸シートの幅、製膜速度、延伸倍率などにより調整可能である。

【００２７】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムの層構成は単層でも積層でも良く、物性バランスの観点から積層が好ましい。シャットダウン機能層に用いる原料および原料比率、原料組成は上述の範囲で行ってよい。上記原料処方を積層しシャットダウン機能層として用いる場合、シャットダウン機能層がトータル膜厚中に１０％以上含有していることが好ましい。１０％以上含有することで、良好なシャットダウン性能が得られる。

【００２８】

次に本発明の多孔性ポリオレフィンフィルム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。

【００２９】

本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、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。

【００３０】

本発明に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。

【００３１】

本発明に用いるポリオレフィン樹脂の主成分は、重量平均分子量（以下Ｍｗという）が１．０×１０^{5}以上であることが好ましく、１．５×１０^{5}以上がより好ましく、１．８×１０^{5}以上が更に好ましい。上限としては１．０×１０^{6}以下が好ましく、５．０×１０^{5}以下がより好ましく、３．５×１０^{5}以下がさらに好ましい。Ｍｗが１．０×１０^{5}未満では低分子量が低く、延伸時の配向による高融点化や、原料の低融点化による熱処理時などの孔閉塞が起こり、空孔率が低くなり、出力特性が低下する場合がある。Ｍｗ１．０×１０^{6}を超えると、分子量増加による高融点化でシャットダウン温度が上昇する。

【００３２】

本発明に用いるポリオレフィン樹脂の主成分の融点は１３０℃より高いことが好ましく、１３５℃より低いことが好ましい。融点が１３０℃より高いと、空孔率の低下を抑制でき、１３５℃より低いとシャットダウン温度の上昇を抑えることができる。

【００３３】

つまり、本発明おける主原料またはシャットダウン温度を低下させる目的で使用する原料の特に好ましい形態はＭｗが１．０×１０^{5}～１．０×１０^{6}かつ融点が１３０～１３５℃のポリエチレンであり、このポリエチレンがポリオレフィン樹脂全体を１００質量％としたときに５０質量％以上含まれていることが好ましい。

【００３４】

本発明に用いるポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンを主成分とすることが好ましい。透過性や空孔率、機械強度、シャットダウン性を向上させる為には、ポリオレフィン樹脂全体を１００質量％として、ポリエチレンの割合が７０質量％以上であるのが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、ポリエチレンを単独で用いることがさらに好ましい。また、ポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、原料の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あることが好ましい。α-オレフィンとしてはプロピレン、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、スチレン等が挙げられる。なかでも、α-オレフィンを含有する共重合体としてはヘキセン－１が最も好ましい。また、α-オレフィンはC^{13}－ＮＭＲで測定することで確認できる。

【００３５】

ここで、ポリエチレンの種類としては、密度が０．９４ｇ／ｃｍ^{3}を越えるような高密度ポリエチレン、密度が０．９３～０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の中密度ポリエチレン、密

度が０．９３ｇ／ｃｍ^{3}より低い低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられるが、膜強度を高くするためには、高密度ポリエチレン及び中密度ポリエチレンの使用が好ましく、それらを単独で使用しても、混合物として使用してもよい。

【００３６】

一方、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、シングルサイト触媒により製造されたエチレン・α‐オレフィン共重合体、重量平均分子量１０００～１０００００の低分子量ポリエチレンを添加すると、低温でのシャットダウン機能が付与され、電池用セパレータとしての特性を向上させることができる。ただし、上述の低分子量のポリエチレンが多いと、製造時の製膜行程において、微多孔膜の空孔率低下が起こるため、エチレン・α‐オレフィン共重合体で密度が０．９４ｇ／ｃｍ^{3}を越えるような高密度ポリエチレンが好ましく、長鎖分岐含有ポリエチレンがさらに好ましい。重量平均分子量１０００～１０００００の低分子量ポリエチレンの添加量は、ポリオレフィン樹脂全体を１００質量％として、２０質量％以下であるのが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましい。ポリエチレンの分子量分布（ＭｗＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）は６より大きいことが好ましく、１０以上がより好ましい。分子量分布が６より大きいポリエチレンを用いることでシャットダウン温度とタフネスのバランスが改善される。

【００３７】

また、上記観点から本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムの分子量分布を測定した際、分子量４万未満の成分量が２０％未満であることが好ましい。より好ましくは分子量２万未満の成分量が２０％未満、更に好ましくは分子量１万未満の成分量が２０％未満である。本発明では、上述した原料を用いることにより、分子量を大きく低下させること無くシャットダウン温度の低下が可能であり、結果として、強度や空孔率など他の物性との両立が可能となる。

【００３８】

また、ポリプロピレンを添加すると、本発明のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いた場合にメルトダウン温度を向上させることができる。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、当該他のα‐エチレンとしては、エチレンが好ましい。ただし、ポリプロピレンを添加すると、ポリエチレン単独使用に比べて、機械強度が低下しやすいために、ポリプロピレンの添加量はポリオレフィン樹脂中、０～２０質量％が好ましい。

【００３９】

本発明に用いるポリオレフィン樹脂に２種類以上のポリオレフィンをブレンドする場合、重量平均分子量が１．０×１０^{6}以上４．０×１０^{6}未満の超高分子量ポリオレフィン樹脂を用いることが好ましい。超高分子量ポリオレフィン樹脂を含有することによって、孔の微細化、高耐熱性化が可能であり、さらに、強度や伸度を向上させることができる。

【００４０】

超高分子量ポリオレフィン樹脂（ＵＨＭｗＰＯ）としては超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭｗＰＥ）の使用が好ましい。超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、他のα－オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他のα－オレフィンは上記と同じでよい。

【００４１】

さらに、前述の主原料またはシャットダウン温度を低下させる目的で使用する原料は分子量が比較的小さいため、シート状に成形する際に、口金の出口でスウエルやネックが大きく、シートの成形性が悪化する傾向にある。副材としてＵＨＭｗＰＯを添加することでシートの粘度や強度が上昇し工程安定性が増加するためＵＨＭｗＰＯを添加することが好ましい。ただし、ＵＨＭｗＰＯ割合が５０質量％以上であると押出負荷が増加して押出成形性が低下するため、ＵＨＭｗＰＯ割合は５０質量％未満が好ましい。

【００４２】
つまり、本発明おける主原料またはシャットダウン温度を低下させる目的で使用する原料の最も好ましい形態はＭｗが１．５×１０^{5}～３．０×１０^{5}であり、かつ融点が１３０～１３４℃のエチレン・１－ヘキセン共重合体ポリエチレンであり、このポリエチレンがポリエチレン樹脂全体を１００質量％としたときに６０質量％以上含まれていることである。
【００４３】
ポリオレフィン樹脂と可塑剤と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、ポリオレフィン樹脂の含有量は成形加工性を損ねない範囲で適宜選択して良いが、１０～５０質量％である。ポリオレフィン樹脂が１０質量％未満では（可塑剤が９０質量％以上であると）、シート状に成形する際に、口金の出口でスウエルやネックインが大きく、シートの成形性が悪化し製膜性が低下する。一方、ポリオレフィン樹脂が５０質量％を超えると（可塑剤が５０質量％以下では）、厚み方向の収縮が大きくなり、成形加工性も低下する。
【００４４】
その他、本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムには、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、ポリエチレ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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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。酸化防止剤や熱安定剤の種類および添加量を適宜選択することは微多孔膜の特性の調整又は増強として重要である。
【００４５】
本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムは、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。
【００４６】
次に本発明の多孔性ポリオレフィンフィルム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。本発明の多孔性ポリオレフィンフィルムの製造方法は、以下の（ａ）～（ｅ）の工程からなる。
（ａ）ポリオレフィン単体、ポリオレフィン混合物、ポリオレフィン溶媒混合物（可塑剤）、添加剤、及びポリオレフィン混練物を含むポリマー材料を混練・溶解してポリオレフィン溶液を調整する。
（ｂ）溶解物を押出し、シート状に成型して冷却固化し、
（ｃ）得られたシートをロール方式またはテンター方式により延伸を行う。
（ｄ）その後、得られた延伸フィルムから可塑剤を抽出しフィルムを乾燥する。
（ｅ）つづいて熱処理／再延伸を行う。
【００４７】
以下、各工程について説明する。
【００４８】
（ａ）ポリオレフィン溶液の調製
ポリオレフィン樹脂を、可塑剤に加熱溶解させたポリオレフィン溶液を調製する。可塑剤としては、ポリエチレンを十分に溶解できる溶剤であれば特に限定されないが、比較的高倍率の延伸を可能とするために、溶剤は室温で液体であるのが好ましい。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、環式脂肪族又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。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を用いるのが好ましい。溶融混練状態では、ポリエチレンと混和するが室温では固体の溶剤を液体溶剤に混合してもよい。このような固体溶剤として、ステアリルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等が挙げられる。ただし、固体溶剤のみを使用すると、延伸ムラ等が発生するおそれがある。

【００４９】

液体溶剤の粘度は４０℃において２０～２００ｃＳｔであることが好ましい。４０℃における粘度を２０ｃＳｔ以上とすれば、ダイからポリオレフィン溶液を押し出したシートが不均一になりにくい。一方、２００ｃＳｔ以下とすれば液体溶剤の除去が容易である。なお、液体溶剤の粘度は、ウベローデ粘度計を用いて４０℃で測定した粘度である。

【００５０】

（ｂ）押出物の形成およびゲル状シートの形成

ポリオレフィン溶液の均一な溶融混練は、特に限定されないが、高濃度のポリオレフィン溶液を調製したい場合、二軸押出機中で行うことが好ましい。必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で酸化防止剤等の各種添加材を添加してもよい。特にポリエチレンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加することが好ましい。

【００５１】

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、ポリオレフィン溶液を均一に混合する。溶融混練温度は、使用するポリオレフィン樹脂によってことなるが、（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。さらに好ましくは（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。ここで、融点とは、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（１９８７）に基づき、ＤＳＣにより測定した値をいう（以下、同じ）。例えば、ポリエチレンの場合の溶融混練温度は１４０～２５０℃の範囲が好ましい。さらに好ましくは、１６０～２３０℃、最も好ましくは１７０～２００℃である。具体的には、ポリエチレン組成物は約１３０～１４０℃の融点を有するので、溶融混練温度は１４０～２５０℃が好ましく、１８０～２３０℃がさらに好ましい。

【００５２】

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り、上述の温度より高いと、ポリオレフィンの熱分解が激しくなり、得られる微多孔膜の物性、例えば、強度や空孔率等劣る場合がある。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。

【００５３】

次に、得られた押出物を冷却することによりゲル状シートが得られ、冷却により、溶剤によって分離されたポリエチレン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１０～５０℃まで冷却するのが好ましい。これは、最終冷却温度を結晶化終了温度以下とするのが好ましいためで、高次構造を細かくすることで、その後の延伸において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、均一延伸に加え、フィルムの高タフネス化につながる。

【００５４】

冷却方法としては、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、キャスティングドラム等を用いる方法等がある。
【００５５】
また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、単層に限定されるものではなく、積層体にしてもよい。積層数は特に限定は無く、２層積層であっても３層以上の積層であってもよい。積層部分は、上述したようにポリエチレンの他に、本発明の効果を損なわない程度にそれぞれ所望の樹脂を含んでも良い。ポリオレフィン微多孔膜を積層体とする方法としては、従来の方法を用いることができるが、例えば、所望の樹脂を必要に応じて調製し、これらの樹脂を別々に押出機に供給して所望の温度で溶融させ、ポリマー管あるいはダイ内で合流させて、目的とするそれぞれの積層厚みでスリット状ダイから押出しを行う等して、積層体を形成する方法がある。
【００５６】
（ｃ）延伸工程
得られたゲル状（積層シート含む）シートを延伸する。用いられる延伸方法としては、ロール延伸機によるＭＤ一軸延伸、テンターによるＴＤ一軸延伸、ロール延伸機とテンター、或いはテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターによる同時二軸延伸などが挙げられる。延伸倍率は、膜厚の均一性の観点より、ゲル状シートの厚さによって異なるが、いずれの方向でも５倍以上に延伸することが好ましい。面積倍率では、２５倍以上が好ましく、さらに好ましくは３６倍以上、さらにより好ましくは４９倍以上である。面積倍率が２５倍未満では、延伸が不十分で膜の均一性が損なわれる易く、強度の観点からも優れた微多孔膜が得られない。面積倍率は１００倍以下が好ましい。面積倍率を大きくすると、微多孔膜の製造中に破れが多発しやすくなり、生産性が低下するとともに、配向が進み結晶化度が高くなると、多孔質基材の融点や強度が向上する。しかし、結晶化度が高くなるということは、非晶部が減少することを意味し、フィルムの融点およびシャットダウン温度が上昇する。
【００５７】
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Ｔｃｄ）～（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、ポリエチレン組成物の場合は約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９０～１２５℃であり、より好ましくは９０～１２０℃である。結晶分散温度Ｔｃｄ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。または、ＮＭＲから求める場合もある。９０℃未満であると低温延伸のため開孔が不十分となり膜厚の均一性が得られにくく、空孔率も低くなる。１２５℃より高いと、シートの融解が起こり、孔の閉塞が起こりやすくなる。
【００５８】
以上のような延伸によりゲル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。延伸により機械的強度が向上するとともに、細孔が拡大するので、電池用セパレータに好適になる。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熱収縮率を低くすることができる。
【００５９】
（ｄ）洗浄・乾燥工程
次に、ゲル状シート中に残留する溶剤を洗浄溶剤を用いて除去する。ポリエチレン相と溶媒相とは分離しているので、溶剤の除去により微多孔膜が得られる。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２４ｍＮ／ｍ以下）を有する。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、単独または混合して用いる。

【００６０】

洗浄方法は、ゲル状シートを洗浄溶剤に浸漬し抽出する方法、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等により行うことができる。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。洗浄温度は１５～３０℃でよく、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、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浸漬している時間は長ければ長い方が良い。上述のような洗浄は、洗浄後のゲル状シート、すなわち微多孔膜中の残留溶剤が１質量％未満になるまで行うのが好ましい。

【００６１】

その後、乾燥工程で微多孔膜中の溶剤を乾燥させ除去する。乾燥方法としては、特に限定は無く、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。乾燥温度は４０～１００℃であることが好ましく、４０～８０℃がより好ましい。乾燥が不十分であると、後の熱処理で微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化する。

【００６２】

（ｅ）熱処理／再延伸工程

乾燥した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、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。

【００６３】

再延伸の温度は、ポリエチレン組成物の融点以下にすることが好ましく、（Ｔｃｄ－２０℃）～融点の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、７０～１３５℃が好ましく、１１０～１３２℃がより好ましい。最も好ましくは、１２０～１３０℃である。

【００６４】

再延伸の倍率は、一軸延伸の場合、１．０１～１．６倍が好ましく、特にＴＤ方向は１．１～１．６倍が好ましく、１．２～１．４倍がより好ましい。二軸延伸の場合、ＭＤ方向およびＴＤ方向にそれぞれ１．０１～１．６倍とするのが好ましい。なお、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、空孔率および透過性を上昇させることができるが、１．６以上の倍率で延伸を行うと、配向が進み、フィルムの融点が上昇し、シャットダウン温度が上昇する。

熱収縮率及びしわやたるみの観点より再延伸最大倍率からの緩和率は０．９以下が好ましく、０．８以下であることがさらに好ましい。

【００６５】

（ｆ）その他の工程

さらに、その他用途に応じて、微多孔膜に親水化処理を施すこともできる。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。多孔性ポリオレフィンフィルムに対して、α線、β線、γ線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施すのが好ましい。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。架橋処理により多孔性ポリオレフィンフィルムのメルトダウン温度が上昇する。

【００６６】

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又は両イオン系界面活性剤の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。界面活性剤を水又はメタノール、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多層微多孔膜を浸漬するか、多層微多孔膜にドクターブレード法により溶液を塗布する。

【００６７】

多孔性ポリオレフィンフィルムは、電池用セパレータとして用いた場合のメルトダウン特性や耐熱性を向上する目的で、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂多孔質体やポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等の多孔質体等の表面コーティングやセラミックなどの無機コーティングなどを行ってもよい。

【００６８】

以上のようにして得られた多孔性ポリオレフィンフィルムは、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が、特に電池用セパレータとして用いたとき安全性および出力特性に優れることから、電気自動車などの高エネルギー密度化、高容量化、および高出力化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。

【実施例】

【００６９】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、特性は以下の方法により測定、評価を行った。

【００７０】

１．ポリオレフィンの分子量分布測定

高温ＧＰＣによりポリオレフィンの分子量分布測定（重量平均分子量、分子量分布、所定成分の含有量などの測定）を行った。測定条件は以下の通りである。

・装置：高温ＧＰＣ装置（機器Ｎｏ．　ＨＴ－ＧＰＣ、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ製、ＰＬ－２２０）
・検出器：示差屈折率検出器ＲＩ
・ガードカラム：Ｓｈｏｄｅｘ　Ｇ－ＨＴ
・カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＨＴ８０６Ｍ（２本）　（φ７．８ｍｍ×３０ｃｍ、昭和電工製）
・溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼン（ＴＣＢ、和光純薬製）（０．１％　ＢＨＴ添加）
・流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ
・カラム温度：１４５℃
・試料調製：試料５ｍｇに測定溶媒５ｍＬを添加し、１６０～１７０℃で約３０分加熱撹拌した後、得られた溶液を金属フィルター（孔径０．５ｕｍ）にてろ過した。
・注入量：０．２００ｍＬ
・標準試料：単分散ポリスチレン（東ソー製）
・データ処理：ＴＲＣ製ＧＰＣデータ処理システム

その後、得られたＭｗおよびＭｎ（数平均分子量）をＰＥに換算した。換算式は下記である。

Ｍｗ（ＰＥ換算）＝Ｍｗ（ＰＳ換算測定値）×０．４６８
Ｍｎ（ＰＥ換算）＝Ｍｎ（ＰＳ換算測定値）×０．４６８　。

【００７１】

２．膜厚

多孔性フィルムの厚みは、接触式厚さ計を用いて、無作為に選択したＭＤ位置で測定した。測定は、膜のＴＤ（幅）に沿った点で、３０ｃｍの距離にわたって５ｍｍの間隔で行った。そして、上記ＴＤに沿った測定を５回行い、その算術平均を試料の厚さとした。

【００７２】

３．透気抵抗度

膜厚Ｔ１の多孔性フィルムに対して透気度計（旭精工株式会社製、ＥＧＯ－１Ｔ）で気体を１００ｃｃ透過させるために必要な時間である透気抵抗度Ｐ１を測定し、式：Ｐ２＝（Ｐ１×２０）／Ｔ１により、膜厚を２０μｍとしたときの透気抵抗度Ｐ２（ガーレー値）を算出した。

【００７３】
４．突刺強度
先端に球面（曲率半径Ｒ：０．５mm）を有する直径１mmの針を、平均膜厚Ｔ１（ｕｍ）の多孔性フィルムに２mm／秒の速度で突刺して最大荷重Ｌ１（貫通する直前の荷重、単位：Ｎ）を測定し、Ｌ２＝（Ｌ１×２０）／Ｔ１の式により、膜厚を２０μmとしたときの突刺強度Ｌ２（Ｎ／２０ｕｍ）を算出した。
【００７４】
５．空孔率（％）
５ｃｍ角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積（ｃｍ^3）と重量（ｇ）を求め、それらとポリマー密度（ｇ／ｃｍ^3）より、次式を用いて計算した。以上の測定を同じ微多孔膜中の異なる箇所で３点行い、空孔率の平均値を求めた。
空孔率＝［（体積－重量／ポリマー密度）／体積］×１００　。
【００７５】
６．熱収縮率
多孔性フィルムを１０５℃にて８時間保持したときのＭＤ方向における収縮率を３回測定し、それらの平均値をＭＤ方向の熱収縮率とした。また、ＴＤ方向についても同様の測定を行い、ＴＤ方向の熱収縮率を求めた。
【００７６】
７．引張強度
ＭＤ引張強度およびＴＤ引張強度については、幅１０mmの短冊状試験片を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠した方法により測定した。
【００７７】
８．シャットダウン、メルトダウン温度
上述した透気抵抗度を室温から５℃／分で昇温しながら測定し、透気抵抗度が１０万秒に達した時の温度をシャットダウン温度とした。更に昇温を続け、膜が溶融して破膜し、再び気体の流れが検知される温度をメルトダウン温度とした。
【００７８】
９．ＤＳＣ測定
融解熱は示差走査熱量計（ＤＳＣ）により決定した。このＤＳＣはＴＡインスツルメンツのＭＤＳＣ２９２０又はＱ１０００Ｔｚｅｒｏ－ＤＳＣを用いて行い、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（１９８７）に基づき融点を算出した。また、積層微多孔膜は、微多孔膜から各層の成分を約５ｍｇ削りだし、評価用サンプルとした。
【００７９】
１０．最大収縮率
熱機械的分析装置（セイコー電子工業株式会社製、ＴＭＡ／ＳＳ６６００）を用い、長さ１０mm（ＭＤ）、幅３mm（ＴＤ）の試験片を、一定の荷重（２ｇｆ）で測定方向に引っ張りながら、５℃／ｍｉｎの速度で室温から昇温して、サンプル長が最小となった温度を測定方向の最大収縮時温度とし、その温度における収縮率を最大収縮率とした。
【００８０】
１１．電池作成および釘刺し試験
a.電池作製
正極シートは、正極活物質としてＬｉ（Ｎｉ$_{6/10}$Ｍｎ$_{2/10}$Ｃｏ$_{2/10}$）Ｏ$_2$を９２質量部、正極導電助剤としてアセチレンブラックとグラファイトを２．５質量部ずつ、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン３質量部を、プラネタリーミキサーを用いてＮ－メチル－２－ピロリドン中に分散させた正極スラリーを、アルミ箔上に塗布、乾燥、圧延して作製した（塗布目付：９．５ｍｇ／ｃｍ^2）。この正極シートを８０mm×８０mmに切り出した。この時、活物質層の付いていない集電用のタブ接着部が、前記活物質面の外側に５mm×５mmの大きさになるように切り出し、幅５mm、厚み０．１mmのアルミ製のタブをタブ接着部に超音波溶接した。
【００８１】

負極シートは、負極活物質として天然黒鉛９８質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを１質量部、負極結着剤としてスチレン－ブタジエン共重合体１質量部を、プラネタリーミキサーを用いて水中に分散させた負極スラリーを、銅箔上に塗布、乾燥、圧延して作製した（塗布目付：５．５ｍｇ／ｃｍ^2）。 この負極シートを９０ｍｍ×９０ｍｍに切り出した。この時、活物質層の付いていない集電用のタブ接着部が、前記活物質面の外側に５ｍｍ×５ｍｍの大きさになるように切り出した。正極タブと同サイズの銅製のタブをタブ接着部に超音波溶接した。

【００８２】

次に、二次電池用セパレータを１００ｍｍ×１００ｍｍに切り出し、二次電池用セパレータの両面に上記正極と負極を活物質層がセパレータを隔てるように正極・負極ともに１０枚になるように重ね、正極塗布部が全て負極塗布部と対向するように配置して電極群を得た。１枚の１５０ｍｍ×３３０ｍｍのアルミラミネートフィルムに上記正極・負極・セパレータを挟み込み、アルミラミネートフィルムの長辺を折り、アルミラミネートフィルムの長辺２辺を熱融着し、袋状とした。

【００８３】

エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝１：１（体積比）の混合溶媒に、溶質として$LiPF_6$を濃度１モル／リットルとなるように溶解させ、作製した電解液を用いた。袋状にしたアルミラミネートフィルムに電解液１５ｇを注入し、減圧含浸させながらアルミラミネートフィルムの短辺部を熱融着させてラミネート型電池とした。

【００８４】

ｂ.釘刺し試験

a.で作成した電池を０．５Ｃで４．２Ｖまで充電し（ＳＯＣ：１００％）、環境温度２５℃の条件で、φ３ｍｍ、先端Ｒ＝０．９ｍｍの釘を用いて０．１ｍｍ／ｓｅｃの速度で釘刺し試験を各サンプル３回測定し、終了条件は１００ｍＶ電圧降下した点とした。判定基準は下記であり、△以上であれば実用上問題ない。

[合否判定]

○：発煙/発火なし（優）

△：１／３発煙有（発火なし）（良）

×：２／３以上発煙　または　１／３以上で発火（不良）。

【００８５】

１２.耐異物性評価

引張試験機（AUTOGRAPH）《SHIMAZU製AGS-X》と１．５Ｖキャパシタ及びデータロガーを用いて負極／セパレータ／５００μｍ径のクロム球／アルミ箔の順にセットした簡易電池に０．３ｍｍ／ｍｉｎの条件でプレスし電池がショートするまでの変移量で耐異物性評価を行った。高い変移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り、変移量と耐異物性の関係は下記3段階とした。

○：変移（ｍｍ）／セパレータ厚み（μｍ）が０．０１５以上

△：変移（ｍｍ）／セパレータ厚み（μｍ）が０．０１～０．０１５

×：変移（ｍｍ）／セパレータ厚み（μｍ）が０．０１未満　。

【００８６】

以下、実施例を示して具体的に説明する。なお、以下、実施例３、６は、参考例３、６と読み替えるものとする。

【００８７】

［実施例１］

原料として、Ｍｗが０．３０×１０^6、Ｍｗ／Ｍｎが１８、ＭＦＲ（メルトフローレート：２１．６ｋｇ、１９０℃で測定）が２．０ｇ／１０ｍｉｎであり、１３４℃の融点を有するエチレン・１－ヘキセン共重合体を用いた（表１記載のＨＤＰＥ(３)）。ポリエチレン組成物３０質量％に流動パラフィン７０質量％を加え、さらに、混合物中のポリエチレンの質量を基準として０．５質量％の２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールと０．７質量％のテトラキス〔メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシルフ

ェニル）－プロピオネート〕メタンを酸化防止剤として加えて混合し、ポリエチレン樹脂溶液を調製した。

【００８８】

得られたポリエチレン樹脂溶液を二軸押出機に投入し１８０℃で混練し、Ｔダイに供給し、最終微多孔膜厚みが２０μｍの厚さになるようにシート状に押し出した後、押出物を２５℃に制御された冷却ロールで冷却してゲル状シートを形成した。

【００８９】

得られたゲル状シートを、テンター延伸機により１１５℃で長手方向および幅方向ともに９倍に同時二軸延伸(面倍率で８１倍)し、そのままテンター延伸機内でシート幅を固定し、１１５℃の温度で１０秒間、熱固定処理した。

【００９０】

次いで延伸したゲル状シートを洗浄槽で塩化メチレン浴中に浸漬し、流動パラフィン除去後乾燥を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。

【００９１】

最後にテンター延伸機のオーブンとして長手方向に区切られた複数のゾーンからなるオーブンを使用し、延伸は行わず各ゾーン＝１２５℃で熱処理を実施した。

ポリオレフィン製微多孔膜の原料特性を表１、製膜条件および微多孔膜評価結果を表２に記載する。

【００９２】

［実施例２～５］

ポリオレフィン製微多孔膜の原料特性（表１）記載の原料を用い、製膜条件を表２のとおりに変更した以外は実施例１と同様にして、ポリオレフィン製積層微多孔膜を作製した。得られたポリオレフィン微多孔膜評価結果は表２に記載のとおりである。

【００９３】

［比較例1］

原料として、Ｍｗが０．３０×１０^{6}、Ｍｗ／Ｍｎが６、ＭＦＲが３．０ｇ／１０ｍｉｎであり、１３６℃の融点を有するＨＤＰＥを用いた（表１記載のＨＤＰＥ(１)）。ポリエチレン組成物３０質量％に流動パラフィン７０質量％を加え、さらに、混合物中のポリエチレンの質量を基準として０．５質量％の２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールと０．７質量％のテトラキス〔メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシルフェニル）－プロピオネート〕メタンを酸化防止剤として加えて混合し、ポリエチレン樹脂溶液を調製した。

【００９４】

得られたポリエチレン樹脂溶液を二軸押出機に投入し１８０℃で混練し、Ｔダイに供給し、最終微多孔膜厚みが２０μｍの厚さになるようにシート状に押し出した後、押出物を２５℃に制御された冷却ロールで冷却してゲル状シートを形成した。

【００９５】

得られたゲル状シートを、テンター延伸機により１１５℃で長手方向および幅方向ともに９倍に同時二軸延伸(面倍率で８１倍)し、そのままテンター延伸機内でシート幅を固定し、１１５℃の温度で１０秒間、熱固定処理した。

【００９６】

次いで延伸したシートを洗浄槽で塩化メチレン浴中に浸漬し、流動パラフィン除去後乾燥を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。

【００９７】

最後にテンター延伸機のオーブンとして長手方向に区切られた複数のゾーンからなるオーブンを使用し、延伸は行わず各ゾーン＝１２５℃で熱処理を実施した。

【００９８】

［比較例２～６］

ポリオレフィン製微多孔膜の原料特性（表１）記載の原料を用い、製膜条件を表３のとおりに変更した以外は比較例１と同様にして、ポリオレフィン製微多孔膜を作製した。得

られたポリオレフィン微多孔膜評価結果は表３に記載のとおりである。

【００９９】

実施例1はＭｗ３０万で融点が１３４℃のＰＥを使用している。比較例1に比べ低融点の原料を用いているため、低いシャットダウン温度を達成しており、良好な釘刺し試験特性が得られている。また、比較的高い融点の原料を用いているため熱処理時の孔閉塞を抑制し、高い空孔率を維持している点で優れている。

【０１００】

実施例２～４は実施例１よりも、原料の分子量を上げているため、比較的高い延伸倍率においても高いタフネスを有しているが、タイ分子密度が高くなり結晶同士の動きが抑制された結果、シャットダウン温度が上昇している。しかしながら、エチレン・1-ヘキセン共重合体を使用し非晶部の絡み合い制御していることに加え、１３３℃と実施例１で使用した原料よりもさらに融点が低い原料を使用しているため、比較的低いシャットダウン温度を維持しており、比較的良好な空孔率と釘刺し試験および耐異物性を有している。

【０１０１】

実施例５は実施例２～４の原料よりもさらに低融点かつ低分子量のエチレン・1-ヘキセン共重合体を使用している。そのため、高い延伸倍率においても１３０℃以下のシャットダウン温度を維持し、良好な釘刺し試験特性が得られている。さらに比較例のような低融点原料ではないため従来技術同等の空孔率を維持しており優れた微多孔膜特性が得られている。

【０１０２】

比較例１は融点の高い原料を用いることで良好な空孔率が得られたが、比較的小さな分子量のＰＥを用いて高倍率で延伸を行ったため高度に配向した結果、高強度化し伸度が減少し、良好なタフネスが得られなかった。また、高度に配向した結果、微多孔膜の融点が上昇しシャットダウン温度とフィルムの融点の比が１．０を超えており、シャットダウン温度も上昇した結果、良好な釘刺し試験特性が得られなかった。

【０１０３】

比較例２及び３は延伸倍率を５×５に変更し、更に比較例３ではＵＨＭｗＰＥの添加をおこなっている。延伸倍率を下げることで、伸度が上昇し良好なタフネスが得られているが、１３６℃と高い融点の原料を用いていることから、シャットダウン温度が高く良好な釘刺し試験特性が得られなかった。

【０１０４】

比較例４及び５は分子量が低いＰＥを添加し、比較例６では低融点かつ低分子量の高密度ポリエチレンを使用した。延伸倍率を引く設定したため、微多孔膜の融点が減少し、低シャットダウン温度を達成した結果、良好な釘刺し試験特性が得られている。特に、ＵＨＭｗＰＥを添加した系では高いタフネスを達成しており、良好な耐異物性特性が得られている。しかしながら、融点の低い原料を用いたため熱処理時に孔の閉塞が起こり、空孔率が低下した。

【０１０５】

［実施例６］

第1のポリオレフィン溶液として、重量平均分子量（Ｍｗ）が１．８×10^5のポリエチレン(ＰＥ（４）)から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０．２質量部を配合し、混合物を調製した。得られた混合物３０質量部と流動パラフィン７０質量部を二軸押出機に投入し、上記と同条件で溶融混練し第1のポリオレフィン溶液を調製した。

【０１０６】

第２のポリオレフィン溶液として、Ｍｗが２．０×10^6の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ（６））４０質量部及びＭｗが３．０×10^5の高密度ポリチレン（ＰＥ（１））６０質量部からなる第２の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０．２質量部を配合し、混合物を調製した。得られた混合物２５質量部と流動パラフィン７５質量部を二軸押出機に投入し、上記と同条件で溶融混練し第２のポリオレフィン溶液を調製した。

【０１０７】

第１及び第２のポリオレフィン溶液を、各二軸押出機からフィルターを通して異物を除去後、三層用Ｔダイに供給し、第１のポリオレフィン溶液／第２のポリオレフィン溶液／第１のポリオレフィン溶液となるように押し出した。押出し成形体を、３０℃に温調した冷却ロールで速度２ｍ／ｍｉｎで、引き取りながら冷却し、ゲル状三層シートを形成した。

【０１０８】

ゲル状三層シートを、テンター延伸機により１１０℃でＭＤ方向及びＴＤ方向ともに５．２倍に同時二軸延伸した。延伸後のゲル状三層シートを２０ｃｍ×２０ｃｍのアルミニウム枠板に固定し、２５℃に温調した塩化メチレン浴中に浸漬し、１００ｒｐｍで３分間揺動しながら流動パラフィンを除去し、室温で風乾した。

【０１０９】

得られた乾燥膜を１２５℃×１０分で熱固定処理を行った。得られたポリオレフィン多孔質膜の厚みは２０μｍであり、各層の厚み比は１／８／１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４に記載した。

【０１１０】

シャットダウン温度を低下させる目的で使用したポリエチレン（ＰＥ（４））を主成分とする層と、融点が高く比較的小さな分子量のＨＤＰＥとＵＨＰｗＰＥをブレンドした層を積層した結果、良好な釘刺し試験特性と耐異物性を維持したまま、良好な空孔率が得られた。

【０１１１】

［比較例７］

ポリオレフィン製微多孔膜の原料特性（表１）記載の原料を用い、製膜条件を表４のとおりに変更した以外は実施例６と同様にして、ポリオレフィン製積層微多孔膜を作製した。得られたポリオレフィン微多孔膜評価結果は表４に記載の通りである。

【０１１２】

積層し機能分離を行うことでシャットダウン温度の低温化と高空孔率を両立したが、十分な強度は得られなかった。

【０１１３】

【表１】

【表1】

	MFR(g/10min) 21.6kg @190℃	η(dl/g)	Mw	MwD (Mw/Mn)	融点 (℃)	密度 (g/cm^3)	成分
HDPE(1)	3	–	30万	6	136	0.95	HDPE
HDPE(2)	2	–	35万	15	133	0.95	エチレン・1-ヘキセン共重合体
HDPE(3)	2	–	30万	18	134	0.95	エチレン・1-ヘキセン共重合体
HDPE(4)	15	–	18万	10	132	0.95	エチレン・1-ヘキセン共重合体
HDPE(5)	10	–	10万	15	127	0.95	HDPE
PE(6)	–	16	–	–	133	0.95	UHMwPE
PE(7)	10	–	4万	4	123	0.95	HDPE

【０１１４】

【表２】

【表2】

項目		実施例1	実施例2	参考例3	実施例4	実施例5
1st PE	HDPE(1)					
	HDPE(2)		100	100	80	
	HDPE(3)	100				
	HDPE(4)					100
	HDPE(5)					
2nd PE	PE(6)				20	
3rd PE	PE(7)					
樹脂濃度(%)		30	30	30	30	35
延伸倍率	MD(倍)	9	9	7	7	9
	TD(倍)	9	9	7	7	9
膜厚(μm)		20	20	20	20	20
空孔率(%)		46	46	48	50	41
ガーレー値 (sec/100cc/20μm)		325	280	255	260	140
突き刺し強度(N at 20μm)		7.7	8.4	5.5	6.4	9.8
引張強度(MPa)	MD	178	172	150	152	176
	TD	172	173	152	157	172
引張伸度(%)	MD	80	80	95	100	80
	TD	75	70	80	100	80
強度(MPa)×伸度(%)	MD	14269	13720	14244	15190	14112
	TD	12863	12142	12152	15680	13720
	平均	13566	12931	13198	15435	13916
105℃/8h収縮率(%)	MD	13	16	12	12	20
	TD	12	13	10	12	16
最大収縮率(%)	TD	12	4	12		4
フィルム融点(℃)		135.3	136.9	136.2	136.0	136.7
シャットダウン温度(℃)		133.3	134.8	134.7	134.7	129
シャットダウン温度／フィルム融点		0.99	0.98	0.99	0.99	0.94
フィルム融点－シャットダウン温度(℃)		2.00	2.10	1.50	1.30	7.70
釘刺し試験		○	△	△	△	○
耐異物評価		△	△	△	○	○

【０１１５】

【表３】

【表3】

項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
1st PE	HDPE(1)	100	100	70	70	60	
	HDPE(2)						
	HDPE(3)						
	HDPE(4)						
	HDPE(5)						100
2nd PE	PE(6)			30	10	20	
3rd PE	PE(7)				20	20	
樹脂濃度(%)		30	30	30	25	25	30
延伸倍率	MD(倍)	9	5	5	5	5	5
	TD(倍)	9	5	5	5	5	5
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20
空孔率(%)		41	44	42	37	30	32
ガーレー値 (sec/100cc/20μm)		265	210	355	400	995	3850
突き刺し強度(N at 20μm)		8.2	4.3	4.8	4.9	4.9	2.3
引張強度(MPa)	MD	192	107	152	113	118	44
	TD	195	118	172	118	118	54
引張伸度(%)	MD	65	150	150	110	120	110
	TD	55	135	130	120	120	100
強度(MPa)×伸度(%)	MD	12487	16023	22785	12397	14112	4851
	TD	10726	15823	22295	14112	14112	5390
	平均	11606	15923	22540	13255	14112	5121
105℃/8h収縮率(%)	MD	13	7	4	4	3	6
	TD	12	6	4	3	3	7
最大収縮率(%)	TD	6	21	30	7	8	6
フィルム融点(℃)		137.7	136.6	134.7	132.5	131.2	127.0
シャットダウン温度(℃)		139.6	136.9	136.4	134.4	131.5	123.0
シャットダウン温度／フィルム融点		1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	0.97
フィルム融点－シャットダウン温度(℃)		-1.90	-0.30	-1.70	-1.90	-0.30	4.00
釘刺し試験		×	×	×	△	○	○
耐異物評価		×	○	○	△	○	×

【０１１６】

【表４】

【表4】

	項目		参考例6	比較例7
第1のポリオレフィン溶液	1st PE	PE(1)		54.5
		PE(2)		
		PE(3)		
		PE(4)	100	
		PE(5)		
	2nd PE	PE(6)		18
	3rd PE	PE(7)		27.5
	樹脂濃度(%)		30	27.5
第2のポリオレフィン溶液	1st PE	PE(1)	60	70
		PE(2)		
		PE(3)		
		PE(4)		
		PE(5)		
	2nd PE	PE(6)	40	30
	3rd PE	PE(7)		
	樹脂濃度(%)		25	23
層比			1/8/1	1/1/1
延伸倍率		MD(倍)	5.2	5
		TD(倍)	5.2	5
膜厚(μm)			20	20
空孔率(%)			43	40
透気抵抗度 (sec/100cc/20μm)			420	440
突き刺し強度(N at 20μm)			5.1	4.2
引張強度(MPa)		MD	125	108
		TD	125	104
引張伸度(%)		MD	110	150
		TD	100	134
強度(MPa)×伸度(%)		MD	13750	16200
		TD	12500	13936
		平均	13125	15068
105℃/8h収縮率(%)		MD	4	6
		TD	3	5
最大収縮率(%)		TD	8	11
フィルム融点(℃)			134.0	131.0
シャットダウン温度(TSD ℃)			129.5	130.6
フィルム融点-TSD			4.50	0.40
釘刺し試験			○	○
耐異物評価			○	○

フロントページの続き

審査官　脇田 寛泰

(56)参考文献　特開２０００－０７２９０８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５１７１５２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－０２５２９４（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５０１３５７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１７０２８９（WO，Ａ１）
特開２０１７－０８８８３６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／０７６９９４（WO，Ａ１）
特開２０１５－２０８８９３（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５２２１０６（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／０１８６２７９（ＵＳ，Ａ１）
特開２０１１－１８４６７１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０００／０４９０７３（WO，Ａ１）
国際公開第２０１５／１４６５７９（WO，Ａ１）
国際公開第２００８／００９３５２（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｂ３２Ｂ１／００－４３／００
Ｃ０８Ｊ９／００－９／４２
Ｈ０１Ｇ１１／５２
Ｈ０１Ｍ５０／４０－５０／４９７