(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3699561号

(P3699561)

(45)発行日　平成17年9月28日(2005.9.28)　(24)登録日　平成17年7月15日(2005.7.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08J 9/00	C08J 9/00	CESA
H01M 2/16	H01M 2/16	P
// C08L 23:04	C08L 23:04	

請求項の数 4　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-120255
(22)出願日　平成9年4月23日(1997.4.23)
(65)公開番号　特開平10-298324
(43)公開日　平成10年11月10日(1998.11.10)
審査請求日　平成14年10月21日(2002.10.21)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区港南一丁目８番１５号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　開米　教充
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内
(72)発明者　滝田　耕太郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内
(72)発明者　河野　公一
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重量平均分子量が５×１０^{5}以上のポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物６５～９５重量％と、重量平均分子量が３×１０^{5}以上でエチレン含量が１．０重量％以下のポリプロピレン５～３５重量％を含有するポリオレフィン組成物からなるポリオレフィン微多孔膜であって、当該微多孔膜の破断強度が１０００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上でかつ熱収縮率（１００℃／８時間）が５％以下であるポリオレフィン微多孔膜。

【請求項２】

メルトダウン温度（所定温度に加熱することによって、膜が溶けて破膜する温度）が１７５℃以上、シャットダウン温度（所定温度に加熱することによって、透気度が１０万ｓｅｃ／１００ｃｃ以上となる温度）とメルトダウン温度との差の幅は４０～４５℃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】

重量平均分子量が５×１０^{5}以上のポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物６５～９５重量％と、重量平均分子量が３×１０^{5}以上でエチレン含量が１．０重量％以下のポリプロピレン５～３５重量％を含有するポリオレフィン組成物１０～５０重量％と、溶媒５０～９０重量％とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物をポリオレフィン組成物の融点＋１０℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする請求項１又は２に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項４】
　請求項１又は２に記載のポリオレフィン微多孔膜からなる電池用セパレーター。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ポリオレフィン微多孔膜に関するものであって、より詳しくは電池用セパレータ等に使用される、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、溶融破断温度の優れた機能を有するポリオレフィン微多孔膜に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
微多孔膜は、各種の分離膜や、電池用セパーレーター、電解コンデンサー用セパレーター等に使用されている。特にリチウム電池においては、リチウム金属、リチウムイオンが用いられているために非プロトン性極性有機溶媒が電解液溶媒として用いられ、また、電解質としては、リチウム塩を用いている。したがって正極と負極との間に設置するセパレーターには、有機溶媒に不溶でありかつ電解質や電極活物質に対して安定なポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を微多孔膜や不織布に加工したものをセパレーターとして用いている。
【０００３】
最近、超高分子量のポリオレフィンを用いて高強度および高弾性の微多孔膜が開発されてきている。例えば、重量平均分子量が7×10^5以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、微多孔膜を製造する方法が提案されている（特開昭６０－２４２０３５号他）。また、超高分子量ポリオレフィンの高濃度溶液からのポリオレフィン微多孔膜の製法として、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の分子量分布を特定の値にする方法が提案されている（特開平３－６４３３４号）。
【０００４】
ところで、上記ポリオレフィン微多孔膜を電池、例えばリチウム電池用セパレーター等に用いる場合には、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止する必要がある。このため、リチウムの発火以前に溶融してその孔を目詰りさせ、電流をシャットダウンさせる機能の他に、シャトダウン後に温度がさらに上昇した時に、セパレーター自身が溶融破断（メルトダウン）すると、電池の発火、爆発の危険性があるため、メルトダウン温度を高くすることが望まれている。また、シャットダウン温度とメルトダウン温度の差が大きいほど、高温特性が良好で安全性の高い電池用セパレーターになりうると考えられる。例えば、特開昭６３－３０８８６６号公報や、特開平２－７７１０８号公報では、低融点のポリエチレンおよび高融点のポリプロピレンからなる単膜を積層化することにより、高強度かつ優れた高温特性を有する微孔性多孔膜を得る方法が開示されているが、積層のため、セパレーターの電気抵抗が高くなり、高性能電池用セパレーターとしては不向きのものとなる。さらに、特開平２－７７１０８号公報では、積層押出という手法をとるため、製造工程の複雑化および製造コストという点で生産性に劣るものとなる。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
したがって、本発明の目的は、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温でのシャットダウン温度と高いメルトダウン温度を有し、メルトダウン温度とシャットダウン温度の差の幅が広く、かつ熱収縮率の低いポリオレフィン微多孔膜を提供することである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上記目的を達成するため、超高分子量ポリエチレンまたはその組成物に特定のポリプロピレンを加えることにより、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、メルト

ダウン温度が高くなり、さらにシャットダウン温度とメルトダウン温度幅が大きい、かつ熱収縮率が低い微多孔膜が得られることを見い出し本発明に想到した。

【０００７】

すなわち、本発明は、重量平均分子量が５×１０^{5}以上のポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物６５～９５重量％と、重量平均分子量が３×１０^{5}以上でエチレン含量が１．０重量％以下のポリプロピレン５～３５重量％を含有する組成物からなるポリオレフィン微多孔膜であって、重量平均分子量が５×１０^{5}以上のポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物の分子量分布が５～５０であり、当該微多孔膜の破断強度が１０００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上で、かつ熱収縮率（１００℃／８時間）が５％以下であるポリオレフィン微多孔膜を提供するものである。このポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が５×１０^{5}以上のポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物６５～９５重量％と、重量平均分子量が３×１０^{5}以上でエチレン含量が１．０重量％以下のポリプロピレン５～３５重量％を含有する組成物１０～５０重量％と、溶媒５０～９０重量％とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物をポリエチレン組成物の融点＋１０℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することによって好適に製造される。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるポリエチレンは、重量平均分子量が５×１０^{5}以上、好ましくは１×１０^6～１５×１０^{6}の超高分子量のポリエチレンである。重量平均分子量が５×１０^{5}未満では、微多孔膜の製造時の延伸工程において最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが１５×１０^{6}を超えるものは、微多孔膜の製造時のゲル状成形物の形成において成形性に劣る。また、本発明においては、後述のポリオレフィン溶液の高濃度化と微多孔膜の強度の向上を図るために、重量平均分子量１×１０^{6}以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量１×１０^{5}以上５×１０^{5}未満の高密度ポリエチレンとの組成物を用いることができる。超高分子量ポリエチレンのポリエチレン組成物中の含有量は、ポリエチレン組成物全体を１００重量％として１重量％以上が好ましく、より好ましくは１０～７０重量％である。さらに前記ポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物の分子量分布の尺度として用いられる重量平均分子量／数平均分子量は、５～５０である。

【０００９】

本発明で用いるポリプロピレンとしては、重量平均分子量が３．０×１０^{5}以上、好ましくは３．５×１０^5～７．５×１０^{5}のホモポリプロピレン又はエチレン含有量が１．０重量％以下のエチレンプロピレンランダムコポリマー、エチレンプロピレンブロックコポリマー等を用いることができる。重量平均分子量が３．０×１０^{5}未満では、得られるポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になり、エチレン含有量が１．０重量％を超えるとポリオレフィンの結晶性が低くなり、ポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になる。

【００１０】

ポリプロピレンをポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物に加えることにより、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した場合は、低温でのシャットダウン機能に加えてメルトダウン温度が高くなり、安全性の高い電池が得られる。

本発明で用いるポリプロピレンの量は、ポリオレフィン全体の５～３５重量％、好ましくは、１５～２０重量％である。５重量％未満では、メルトダウン温度の上昇効果はみられず、３５重量％を超えるとポリオレフィン微多孔膜の強度が著しく低下し、さらに多くなるとシート成形時にポリエチレンとポリプロピレンが相分離してしまい、成形が困難になる。

また、本発明のポリオレフィン組成物にはポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を増大させる低密度ポリエチレンや低分子量ポリエチレン等を加えることが

できる。

【００１１】

本発明のポリオレフィン微多孔膜はポリエチレンにポリプロピレンを加えた樹脂成分に有機液状体または固体を混合し、溶融混練後押出成形し、抽出、延伸を施すことにより得られる。また、樹脂成分および有機液状体または固体の混合物に無機微粉体を添加しても何等差し支えない。本発明のポリオレフィン微多孔膜を得る好ましい方法としては、ポリオレフィン組成物にポリオレフィンの良溶媒を供給しポリオレフィン組成物の溶液を調製して、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を形成して、このゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存する溶媒を除去する方法である。

【００１２】

本発明において、原料となるポリオレフィン組成物の溶液は、上述のポリオレフィン組成物を、溶媒に加熱溶解することにより調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、ポリオレフィンが完全に溶解する温度で強力に撹拌または押出機で混練しながら行う。その温度は、例えば１４０～２５０℃の範囲が好ましい。またポリオレフィン溶液の濃度は、１０～５０重量％好ましくは１０～４０重量％である。濃度が１０重量％未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口でスウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【００１３】

次にこのポリオレフィン組成物の加熱溶液を好ましくはダイから押し出して成形する。ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、２重円筒状のインフレーションダイなども用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常０．１～５ｍｍであり、押し出し成形温度は１４０～２５０℃である。この際押し出し速度は、通常２０～３０ｃｍ/分ないし１０ｍ/分である。

【００１４】

このようにしてダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状シートに成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは５０℃／分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと、得られるゲル状シートの高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が５０℃／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。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などを用いることができる。なお、ダイから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に好ましくは１～１０、より好ましくは１～５の引き取り比で引取ってもよい。引き取り比が１０以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【００１５】

次に、このゲル状成形物に延伸を行う。延伸はゲル状シートを加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、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行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。延伸温度はポリオレフィンの融点＋１０℃以下、好ましくはポリオレフィンの結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。また延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、一軸延伸では２倍以上が好ましく、より好ましくは３～３０倍である。二軸延伸では面倍率で１０倍以上が好ましく、より好ましくは１５～４００倍である。面倍率が１０倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が４００倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

【００１６】
得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩炭素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、ジオキサンなど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。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。
【００１７】
上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が１重量％未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。
【００１８】
以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、破断強度が１０００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上で、メルトダウン温度は１７５℃以上、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差の幅は４０～４５℃、熱収縮率（１００℃／８時間）が５％以下となり、セパレーターとして用いると、その安全性は向上する。
なお、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。
【００１９】
【実施例】
以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。
（１）膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定。
（２）破断強度：幅１５ｍｍ短冊状試験片の破断強度をＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠して測定。
（３）透気度：ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して測定。
（４）シャットダウン温度：所定温度に加熱することによって、透気度が１０万ｓｅｃ／１００ｃｃ以上となる温度として測定。
（５）メルトダウン温度：所定温度に加熱することによって、膜が溶けて破膜する温度として測定。
（６）熱収縮率：膜を１００℃の雰囲気下に８時間放置し、ＭＤ方向およびＴＤ方向のそれぞれの長さの変化から求めた。
【００２０】
実施例１
重量平均分子量が２．５×１０^{6}の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）２０重量％、３．３×１０^{5}の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）６０重量％及び重量平均分子量が５．３×１０^{5}のポリプロピレンが２０重量％からなるポリオレフィン組成物１００重量部に酸化防止剤０．３７５重量部を加えたポリオレフィン組成物を得た。このポリオレフィン組成物３０重量部を二軸押出機（５８㎜φ、Ｌ／Ｄ＝４２、強混練タイプ）に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン７０重量部を供給し、２００ｒｐｍで溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。
【００２１】
続いて、この押出機の先端に設置されたＴダイから１９０℃で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、１１５℃で５×５に同時２軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００２２】

実施例２～３
実施例１において、高密度ポリエチレン及びポリプロピレンの使用量を表１に示す値に変更した以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００２３】
実施例４
実施例１において、高密度ポリエチレンを用いない以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００２４】
実施例５～７
実施例１において、ポリプロピレンの重量平均分子量及びエチレン含有量が表１に示すものを用いる以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００２５】
比較例１
実施例１において、ポリプロピレンを用いない以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００２６】
比較例２
実施例１において、高密度ポリエチレン及びポリプロピレンの使用量を表２に示す様に変更した以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００２７】
比較例３
実施例１において、ポリプロピレンの重量平均分子量が表２に示すものを用いる以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００２８】
比較例４
実施例１において、ポリプロピレンの重量平均分子量及びエチレン含有量が表２示すものを用いる以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００２９】
比較例５
ポリエチレンとポリプロピレンを積層した積層微多孔膜の膜物性を表２に示す。
【００３０】
表１及び表２から明らかなように、実施例１～７に例示されている本発明のポリオレフィン微多孔膜は高破断強度、高メルトダウン温度を有し、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差の幅が広くなり、かつ熱収縮率は低く、リチウム電池の電池セパレーターとして使用される場合の安全性が高い。
【００３１】
【表１】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
ポリエチレン UHMWPE(Mw) (重量%) HDPE(Mw) (重量%)	2.5×10^6(20) 3.3×10^5(60)	2.5×10^6(20) 3.3×10^5(75)	2.5×10^6(20) 3.3×10^5(50)	5.0×10^5(80) —	2.5×10^6(20) 3.3×10^5(60)	2.5×10^6(20) 3.3×10^5(60)	2.5×10^6(20) 3.3×10^5(60)
ポリプロピレン Mw (重量%) エチレン含有量(重量%)	5.3×10^5(20) 0	5.3×10^5(5) 0	5.3×10^6(30) 0	5.3×10^6(20) 0	3.5×10^5(20) 0	7.5×10^5(20) 0	4.2×10^5(20) 0.3
樹脂濃度(重量%)	30	30	30	30	30	30	30
流動パラフィン(重量%)	70	70	70	70	70	70	70
延伸条件 温度 (℃) 倍率	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5
膜物性 膜厚(μm)	26.9	26.2	25.5	25.5	25.2	25.0	25.9
破断強度 MD/TD (kg/cm²)	1260/1060	1340/1100	1100/1010	1120/1050	1350/1100	1300/1070	1350/1100
透気度(秒/100cc)	740	770	540	840	690	790	530
シャットダウン(SD)温度(℃)	135	135	135	140	135	135	135
メルトダウン(MD)温度(℃)	180	175	180	180	175	180	175
SD～MD幅(℃)	45	40	45	40	40	45	40
熱収縮率(%) MD/TD	4.2/4.0	4.9/4.5	4.0/3.5	4.0/3.8	3.9/3.5	4.9/4.7	4.3/4.2

【００３２】
【表２】

比較例	1	2	3	4	5
ポリエチレン					
UHMWPE(Mw) (重量%)	2.5×10^6(20)	2.5×10^6(20)	2.5×10^6(20)	2.5×10^6(20)	他社PP/PE
HDPE(Mw) (重量%)	3.3×10^5(80)	3.3×10^5(40)	3.3×10^5(60)	3.3×10^5(60)	積層タイプ
ポリプロピレン					
Mw (重量%)	—	5.3×10^5(40)	2.5×10^5(20)	4.5×10^5(20)	
エチレン含有量(重量%)	—	0	0	2.0	
樹脂濃度(重量%)	30	30	30	30	
流動パラフィン(重量%)	70	70	70	70	
延伸条件					
温度 (℃)	115	115	115	115	
倍率	5×5	5×5	5×5	5×5	
膜物性					
膜厚(μm)	25.1	25.7	25.5	26.3	25.0
破断強度 MD/TD (kg/cm²)	1360/1110	740/600	1000/890	1050/920	1790/145
透気度(秒/100cc)	700	650	1620	2400	560
シャットダウン(SD)温度(℃)	135	135	135	135	145
メルトダウン(MD)温度(℃)	165	175	170	170	180
SD～MD幅(℃)	30	40	35	35	35
熱収縮率(%) MD/TD	7.0/6.2	4.5/4.0	4.0/3.9	4.8/4.6	19.6/2.1

【００３３】

【発明の効果】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、高強度かつ高メルトダウン特性を有しており、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差の幅が広くなり、さらに低熱収縮率であることから安全性が高く、リチウム電池用セパレーターとして用いる場合は安全性の点でおおいに信頼できる。

フロントページの続き

審査官　内田　靖恵

(56)参考文献　特開平０８－０７３６４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２６８１１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４５８９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１２６３５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J　9/00,9/26-9/28