

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4931083号
(P4931083)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B 27/32 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
B32B 5/22 (2006.01)

B 32 B 27/32
H 01 M 2/16
H 01 M 2/16
H 01 M 2/16
B 32 B 5/22

Z
L
P
M

請求項の数 12 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2008-13069 (P2008-13069)	(73) 特許権者	309002329 旭化成イーマテリアルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成20年1月23日 (2008.1.23)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65) 公開番号	特開2009-26733 (P2009-26733A)	(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(43) 公開日	平成21年2月5日 (2009.2.5)	(74) 代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
審査請求日	平成23年1月18日 (2011.1.18)	(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
(31) 優先権主張番号	特願2007-19352 (P2007-19352)	(72) 発明者	村田 博 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成ケミカルズ株式会社内
(32) 優先日	平成19年1月30日 (2007.1.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-161102 (P2007-161102)		
(32) 優先日	平成19年6月19日 (2007.6.19)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層多孔膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂バインダとを含む多孔層を備え、

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の、30以上200以下の温度条件下におけるMD最大熱収縮応力とTD最大熱収縮応力の大きい方の値が7g以下であることを特徴とする多層多孔膜。

【請求項 2】

前記無機フィラーの平均粒径が0.1μm以上3.0μm以下である請求項1に記載の多層多孔膜。

10

【請求項 3】

前記樹脂バインダの、前記無機フィラーと前記樹脂バインダとの総量に占める割合が体積分率で0.5%以上8%以下である請求項1又は2に記載の多層多孔膜。

【請求項 4】

前記多層多孔膜の総厚の、総層厚に占める割合が15%以上50%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

【請求項 5】

前記多層多孔膜の透気度が10秒/c.c以上650秒/c.c以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の多層多孔膜。

【請求項 6】

20

前記多層多孔膜の総厚が 2 μm 以上 200 μm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多層多孔膜。

【請求項 7】

前記樹脂バインダが、ケン化度 85 % 以上のポリビニルアルコールである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多層多孔膜。

【請求項 8】

前記多孔層に面する前記ポリオレフィン樹脂多孔膜表面の濡れ指数が 40 mN / m 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の多層多孔膜。

【請求項 9】

前記多層多孔膜のシャットダウン温度が 150 °C 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の多層多孔膜。 10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の多層多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の非水電解液電池用セパレータを用いた非水電解液電池。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の多層多孔膜の製造方法であって、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂バインダとを含有する分散液を塗布することを特徴とする多層多孔膜の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層多孔膜、非水電解液電池用セパレータ、非水電解液電池、及び多層多孔膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン多孔膜は、優れた電気絶縁性やイオン透過性を示すことから、電池やコンデンサー等におけるセパレータとして広く利用されている。近年、携帯機器の多機能化、軽量化に伴い、その電源として高出力密度、高容量密度のリチウムイオン二次電池が使用されている。このような高出力密度、高容量密度のリチウムイオン二次電池にも、セパレータとしてポリオレフィン多孔膜が多く用いられている。 30

ここで、リチウムイオン二次電池には通常、電解液として有機溶媒が用いられている。従って、リチウムイオン二次電池に短絡や過充電などの異常事態が生じた場合には、電解液が分解して最悪の場合には発火に至る可能性がある。このような事態を防ぐため、リチウムイオン二次電池にはいくつかの安全機能が組み込まれている。セパレータのシャットダウン機能もその一例である。

【0003】

シャットダウン機能とは、電池が異常発熱を起こした際、セパレータの微多孔が熱溶融等により閉塞して電解液内のイオン伝導を抑制し、電気化学反応の進行をストップさせる機能を意味する。一般的にシャットダウン温度が低いほど、安全性が高いとされる。ポリエチレンは適度なシャットダウン温度を有するため、ポリエチレンはセパレータの成分として好ましく用いられている。 40

【0004】

しかしながら、高いエネルギーを有する電池においては熱暴走時の発熱量が大きい場合がある。シャットダウン温度を超えて温度が上昇し続けた場合、セパレータの破膜（以下、「ショート」と記載することがある。）により両極が短絡し、さらなる発熱が引き起こされる危険性がある。

このような事情のもと、セパレータと電極との間に、絶縁性無機フィラーを主成分とする層を形成する方法が提案されている（特許文献 1、2、3、4、5、6、7）。また、 50

これらの特許文献には、無機フィラーと樹脂バインダとを含有する分散液を、多孔膜であるセパレータ表面に塗布することにより、無機フィラー層をセパレータ表面に形成する方法が記載されている。

【0005】

ここで、特許文献1、3、4には、上記絶縁性無機フィラーを主成分とする層中のバインダとしてポリビニルアルコールを使用する方法が記載されている。また、特許文献8、9、10には、電極層とセパレータの間を接着する接着剤としてポリビニルアルコールを使用する方法が記載されている。更に、特許文献11には、ポリオレフィン多孔膜の空孔壁面に無機物のみからなる薄膜を形成させる場合において、表面処理によって空孔壁面の接着性を増加させ、無機物のみからなる薄膜の剥離を防ぐ方法が記載されている。

10

【0006】

【特許文献1】特許第3756815号公報

【特許文献2】特許第3752913号公報

【特許文献3】特開2005-276503号公報

【特許文献4】特開2004-227972号公報

【特許文献5】特開2000-040499号公報

【特許文献6】特開平11-080395号公報

【特許文献7】特開平09-237622号公報

【特許文献8】特許第3426253号公報

【特許文献9】特許第3393145号公報

20

【特許文献10】WO99/31750号公報

【特許文献11】特許第3797729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、無機フィラーと樹脂バインダとを含有する分散液を、多孔膜であるセパレータ表面に塗布することにより無機フィラー層をセパレータ表面に形成する場合、無機フィラーおよび無機フィラーを結着するための樹脂バインダがセパレータの細孔に入り込み、多くの細孔を閉塞してセパレータの透過性が低下する場合があった。セパレータの透過性が低下すると、充放電特性が劣る傾向となりやすい。このような細孔の閉塞は、無機フィラー層の層厚が大きいほど、また、無機フィラーに対する樹脂バインダの比率が多いほど生じやすい。

30

一方、無機フィラー層の層厚を過度に薄くすると、シャットダウン温度を超えて温度が上昇し続けた場合に、溶融したセパレータと無機フィラー層とが共に破膜する場合がある。このような破膜は、両極の短絡を引き起こす場合があった。また、無機フィラーに対する樹脂バインダの比率が過度に少ないと、無機フィラーが十分に結着されない場合がある。無機フィラーの結着が十分でない場合、無機フィラーがセパレータ表面から容易に剥離、欠落する傾向となる。

【0008】

また、無機フィラー層が積層されるポリオレフィン多孔膜の熱収縮応力が過度に大きいと、シャットダウン温度を超えて温度が上昇し続けた場合、溶融したセパレータと無機フィラー層とが共に破膜する場合がある。このような破膜は、両極の短絡を引き起こす場合がある。このように破膜は、セパレータの昇温速度が大きいほど顕著に生じる傾向となる。一方、このような破膜を防止するためにセパレータ表面の無機フィラー層の層厚を過度に厚くすることは、セパレータの透過性低下を引き起こす場合があった。

40

【0009】

更に、無機フィラー層を形成する際の樹脂バインダや、無機フィラー層が積層される基材としてのセパレータの表面状態についての選択を誤ると、シャットダウン温度を超えて温度が上昇し続けた場合、破膜等によって両極の短絡が発生する温度（ショート温度）に大きなばらつきが発生する場合や、より高いショート温度を確保し難い場合があった。

50

【0010】

本発明は、耐熱性と透過性とに優れた多層多孔膜を提供することを目的とする。また、そのような多孔膜を高い生産性にて提供できる製造方法、高い安全性と実用性とを備えた非水電解液電池用セパレータおよび非水電解液電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は下記の通りである。

[1]

ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂バインダとを含む多孔層を備え、10

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の、熱収縮応力の最大値が10g以下であることを特徴とする多層多孔膜。

[2]

請求項1に記載の多層多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータ。

[3]

請求項2に記載の非水電解液電池用セパレータを用いた非水電解液電池。

[4]

熱収縮応力の最大値が10g以下のポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂バインダとを含有する分散液を塗布することで、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂バインダとを含む多孔層を形成することを特徴とする多層多孔膜の製造方法。20

【発明の効果】**【0012】**

本発明によれば、耐熱性と透過性とに優れた多層多孔膜が提供される。また、そのような多孔膜を高い生産性にて提供できる製造方法、高い安全性と実用性とを備えた非水電解液電池用セパレータおよび非水電解液電池が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】**【0013】**

以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。30

本実施の形態の多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂バインダとを含む多孔層を備える。

【0014】**[ポリオレフィン樹脂多孔膜]**

本実施の形態のポリオレフィン樹脂多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分として含むポリオレフィン樹脂組成物にて形成される。ポリオレフィン樹脂を主成分として含むことは、電池用セパレータとして用いた場合のシャットダウン性能を良好に実現する観点から好適である。40

なお、本実施の形態において「主成分」とは、特定の成分が全成分中に占める割合が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、特に好ましくは80質量%以上、最も好ましくは90質量%以上であることを意味し、100質量%であっても良いことを意味する。

【0015】

前記ポリオレフィン樹脂としては、通常の押出、射出、インフレーション、及びプロー成形等に使用されるポリオレフィン樹脂を用いることができる。当該ポリオレフィン樹脂としてより具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等をモノマーとして用いて得られるホモ重合体、共重合体、又は多段重合体等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を50

併用することができる。

また、前記ポリオレフィン樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー、等が挙げられる。

なお、前記ポリオレフィン樹脂としては、多層多孔膜の電池用セパレータとしての低い融点と高い強度とを両立する観点から、高密度ポリエチレンを主成分として含むことが好ましい。

【0016】

前記ポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量としては、好ましくは3万以上1200万以下、より好ましくは5万以上200万未満、更に好ましくは10万以上100万未満である。粘度平均分子量を3万以上することは、溶融成形の際のメルトテンションを大きく設定して良好な成形性を実現する観点、及び、十分な絡み合いを付与して高強度を実現する観点から好ましい。一方、粘度平均分子量を1200万以下とは、均一な溶融混練を実現し、シートの良好な成形性、特に良好な厚み安定性を実現する観点から好適である。なお、粘度平均分子量を100万未満とは、電池用セパレータとして使用した場合、温度上昇時に孔を閉塞しやすく良好なシャットダウン機能を実現する観点から好ましい。

ここで、前記ポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量を調整する方法としては、単独で特定の粘度平均分子量を有する重合体を用いる方法の他、粘度平均分子量の異なる複数の重合体を混合して用いる方法が挙げられる。例えば、粘度平均分子量が100万未満に調整する場合、粘度平均分子量が100万未満のポリオレフィンを使用する代わりに、例えば粘度平均分子量が200万のポリエチレンと、例えば粘度平均分子量が27万のポリエチレンとを混合して用いることができる。

なお、本実施の形態における「粘度平均分子量」とは、後述する実施例の測定法に準じて測定される値である。

【0017】

前記ポリオレフィン樹脂組成物は、無機充填材を含有してもよい。このような無機充填材としては、200以上の融点をもち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定な無機充填材が好ましく用いられる。

このような無機充填材としてより具体的には、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；

窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイト、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリノナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス纖維等のセラミックス；

などが挙げられる。

これらは1種を単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0018】

前記ポリオレフィン樹脂に上述した無機充填材を配合する場合、その配合比としては、後述する可塑剤を加えた状態で均一な溶融製膜が可能であり、シート状の多孔膜前駆体を形成でき、かつ生産性を損なわない程度であることが好ましい。

前記無機充填材が、前記ポリオレフィン樹脂と当該無機充填材との総量中に占める割合（質量分率）としては、好ましくは0%以上、より好ましくは1%以上、更に好ましくは3%以上、特に好ましくは5%以上であり、上限として好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは70%以下、特に好ましくは60%以下である。無機充填材を添加することは、電解液との親和性を向上させ、電解液の含浸性を向上させる觀

10

20

30

40

50

点から好ましい。一方、無機充填材の質量分率を90%以下とすることは、生産性を損なわず、均一かつシート状の多孔膜前駆体（後述）を溶融製膜にて形成し得る観点から好ましい。

【0019】

なお、前記ポリオレフィン樹脂組成物には必要に応じ、フェノール系やリン系やイオウ系等の酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹼類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等の添加剤を混合して使用できる。

【0020】

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の製造方法としては、特に制限することなく一般的な製造方法を採用することができる。製造方法としてより具体的には、例えば、10

(I) ポリオレフィン樹脂と可塑剤とを溶融混練してシート状に成形後、可塑剤を抽出することで多孔化させる方法、

(II) ポリオレフィン樹脂を溶融混練して高ドロー比で押出した後、熱処理と延伸によってポリオレフィン結晶界面を剥離させることで多孔化させる方法、

(III) ポリオレフィン樹脂と無機充填材とを溶融混練してシート状に成形後、延伸によってポリオレフィン樹脂と無機充填材との界面を剥離させることで多孔化させる方法、

(IV) ポリオレフィン樹脂を溶解後、ポリオレフィン樹脂に対する貧溶媒に浸漬させポリオレフィン樹脂を凝固させると同時に溶剤を除去することで多孔化させる方法、などが挙げられる。

【0021】

以下、前記(I)の方法について更に説明する。

前記(I)の方法において用いられる可塑剤としては、ポリオレフィン樹脂と混合した際にポリオレフィン樹脂の融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒であることが好ましい。このような可塑剤としては、例えば、流動パラフィンやパラフィンワックス等の炭化水素類、フタル酸ジオクチルやフタル酸ジブチル等のエステル類、オレイルアルコールやステアリルアルコール等の高級アルコール類、等が挙げられる。特に、ポリオレフィン樹脂がポリエチレンを主成分として含有する場合に流動パラフィンを用いることは、流動パラフィンがポリエチレンとの良好な相溶性を有するため、延伸時にポリオレフィン樹脂との間で界面剥離を生じ難く、均一な延伸を実施する観点から好適である。20

【0022】

前記ポリオレフィン樹脂に対する前記可塑剤の配合比としては、均一な溶融混練が可能であり、シート状の微多孔膜前駆体を形成でき、かつ生産性を損なわない程度とするのが好ましい。

前記可塑剤が、前記ポリオレフィン樹脂と当該可塑剤、及び必要に応じて配合される無機充填材との総量中に占める割合（質量分率）としては、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上であり、上限として好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下である。可塑剤の質量分率を80%以下とすることは、溶融成形時のメルトテンションを維持し、成形性を確保する観点から好ましい。一方、30%以上とすることは、均質な薄膜を得る観点から好ましい。即ち、30%以上とすることによって可塑化効果が十分となり、結晶状に折り畳まれたラメラ晶が効率よく引き伸ばされ、高倍率の延伸でもポリオレフィン鎖の切断が起こらず均一かつ微細な孔構造が実現し得、その結果、高い膜強度が実現し得る。更に、30%以上とすることは、押し出し成形時の押し出し負荷が低減される傾向となり、高い生産性を実現する観点からも好ましい。30

【0023】

前記ポリオレフィン樹脂と前記可塑剤とを含む溶融混練物、あるいは前記ポリオレフィン樹脂と前記無機充填材と前記可塑剤とを含む溶融混練物を得る方法としては、ポリオレフィン樹脂単独、あるいはポリオレフィン樹脂と他の配合物とを樹脂混練装置（押し出し機、ニーダー、ラボプラスミル、混練ロール、バンパリーミキサー等）に投入し、樹脂を加熱溶融させながら任意の比率で可塑剤を導入して混練し、均一溶液を得る方法が好ましい。

中でも、予めポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤とをヘンシェルミキサー等を用い所定の割合で事前混練する工程を経て、該混練物を押出機（例えば、二軸押出機）に投入し、加熱溶融させながら所定可塑剤添加量の残り分を（例えば、サイドフィードする等の方法によって）任意の比率で導入し、更に混練する方法が好ましい。このような方法を採用することで、より分散性が良好なシートを得ることができ、高倍率の延伸が破膜することなく実施され得る。

【0024】

前記（I）の方法において、上記溶融混練物はシート状に成形される。溶融混練物を押出して冷却固化させシート状成形体を製造する方法としては、ポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤の均一溶融物を、Tダイ等を介してシート状に押し出し、熱伝導体に接触させて樹脂の結晶化温度より充分に低い温度まで冷却する方法を採用し得る。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、あるいは可塑剤自身等が使用できるが、特に金属製のロールに接触させて冷却する方法が最も熱伝導の効率が高く好ましい。また、金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むと、更に熱伝導の効率が高まり、またシートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上するためより好ましい。

Tダイよりシート状に押出す際のダイリップ間隔としては、好ましくは400μm以上であり、より好ましくは500μm以上であり、上限として好ましくは3000μm以下、好ましくは2500μm以下である。ダイリップ間隔を400μm以上とすることは、メヤニ等を低減し、スジや欠点など膜品位への影響を低減し、その後の延伸工程に於いて膜破断などを防止する観点から好ましい。一方、3000μm以下とすることは、冷却速度が速く冷却ムラを防ぐ観点、及び厚みの安定性を維持する観点から好ましい。

【0025】

前記（I）の方法において形成されたシート状成形体（多孔膜前駆体）には必要に応じ、延伸処理を施しても良い。このような延伸処理としては、一軸延伸または二軸延伸のいずれも好適に用いることが出来る。中でも、得られる膜強度等の観点から二軸延伸が好ましい。二軸方向に高倍率延伸した場合、面方向に分子配向するため裂けにくく安定な構造となり高い突刺強度が得られる傾向となる。また、延伸方法は同時二軸延伸、逐次二軸延、多段延伸、多数回延伸等のいずれの方法を単独もしくは併用することも構わないが、延伸方法が同時二軸延伸であることが突刺強度の増加や均一延伸、シャットダウン性の観点から最も好ましい。ここでいう同時二軸延伸とはMD方向の延伸とTD方向の延伸が同時に施される手法であり、各方向の変形率（延伸倍率）は異なっても良い。逐次二軸延伸とは、MD方向、またはTD方向の延伸が独立して施される手法であり、MD方向、またはTD方向に延伸がなされている際は、他方向が非拘束状態、または定長に固定されている状態にある。延伸倍率は、面倍率で20倍以上100倍以下の範囲が好ましく、25倍以上50倍以下の範囲がさらに好ましい。各軸方向の延伸倍率はMD方向に4倍以上10倍以下、TD方向に4倍以上10倍以下の範囲が好ましく、MD方向に5倍以上8倍以下、TD方向に5倍以上8倍以下の範囲がさらに好ましい。総面倍率を20倍以上とすることは、膜に十分な強度を付与する観点から好適である。一方、100倍以下とすることは、膜破断を防ぎ、高い生産性を確保する観点から好適である。

なお、本実施の形態においてMD方向とは、樹脂の押し出し方向（機械方向、流れ方向）を意味する。一方、TD方向とは、シート状に押し出されたシートの幅方向（機械方向と垂直方向）を意味する。

【0026】

前記延伸処理においては、圧延工程を併用しても構わない。圧延工程は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法を用いて実施される。このような圧延工程を採用することは、特に表層部分の配向を増すことが可能となるため好適である。圧延面倍率は、好ましくは1倍より大きく3倍以下であり、より好ましくは1倍より大きく2倍以下である。1倍より大きいことは、面配向を増加させ、膜強度を増加させる観点から好適である。一方、3倍以下とすることは、表層部分と中心内部との配向差を小さく維持し、延伸

10

20

30

40

50

工程で表層部と内部で均一な多孔構造を発現する観点、並びに工業生産上の観点から好ましい。

【0027】

前記(I)の方法においては、形成されたシート状成形体(多孔膜前駆体)から可塑剤が抽出されて、ポリオレフィン樹脂多孔膜が形成される。

可塑剤を抽出する方法としてはバッチ式、連続式のいずれでもよいが、抽出溶剤に多孔膜前駆体を浸漬することにより可塑剤を抽出し、充分に乾燥させ、可塑剤を多孔膜から実質的に除去することが好ましい。多孔膜の収縮を抑えるために、浸漬、乾燥の一連の工程中に多孔膜の端部を拘束することが好ましい。また、抽出後の多孔膜中の可塑剤残存量は1質量%未満にすることが好ましい。

10

【0028】

抽出溶剤としては、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶媒であり、かつ可塑剤に対して良溶媒であることが好ましい。また、抽出溶剤としては、その沸点がポリオレフィン樹脂多孔膜の融点より低いことが望ましい。

このような抽出溶剤としては、例えば、n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1,1,1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ハイドロフルオロエーテルやハイドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。

ここで、これら抽出溶剤としては、その蒸留等により回収された抽出溶剤を使用することも可能である。

20

なお、可塑剤と共に無機充填材を溶融混練した場合には、必要に応じて無機充填材を抽出してもよい。この場合の抽出溶剤は、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶媒であり、かつ無機充填材に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン多孔膜の融点より低いことが望ましい。

【0029】

上述した(I)～(IV)の製造方法は必要に応じ、熱固定、熱緩和等の熱処理工程を有しても良い。このような熱処理工程は、延伸工程に引き続いて、または後に実施されることが、ポリオレフィン樹脂多孔膜の熱収縮を抑制する観点から好ましい。

このような熱処理工程としてより具体的には、例えば、テンター熱固定機にて熱固定する方法等が挙げられる。

30

【0030】

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の、熱収縮応力の最大値としては、好ましくは10g以下、より好ましくは9g以下、更に好ましくは8g以下、また更に好ましくは7g以下、特に好ましくは6g以下、最も好ましくは5g以下であり、下限として好ましくは0g以上である。熱収縮応力の最大値を当該範囲に設定することは、得られる多層多孔膜の耐熱性と透過性とを両立する観点から好ましい。

なお、本実施の形態において「熱収縮応力の最大値」とは、一定の高温条件下、後述する実施例の測定方法「最大熱収縮応力(g)」で測定された、MD熱収縮応力値とTD熱収縮応力値とを比較した場合の大いきい方の数値を意味する。一般的な製法で作製されたポリオレフィン多孔膜の場合、MD熱収縮応力がTD熱収縮応力より大きいので、MD熱収縮応力の最大値が10g以下のポリオレフィン樹脂多孔膜を採用することで、MD方向、TD方向ともに高温での熱収縮率の小さい多層多孔膜を得ることができる。そのような多層多孔膜は、高温でMD方向、TD方向いずれの寸法安定性も要求される用途に特に好適に用いることができる。なお、そのような用途としては、例えばスタック型非水電解液電池用のセパレータ用途、などが挙げられる。

40

【0031】

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の熱収縮応力の最大値を10g以下にするための方法としては、例えば、使用するポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量を下げる方法、可塑剤を使用する場合は可塑剤の量を増やしてポリオレフィン樹脂比率を下げる方法、無機充填材

50

をポリオレフィン樹脂に添加する方法、溶融押出時の樹脂温度を上げる方法、溶融押出時の吐出量を下げる方法、Tダイ等のダイリップ間隔を広げる方法、延伸工程での延伸倍率を下げる方法、延伸工程での延伸温度を上げる方法、熱処理工程での処理温度を上げる方法、熱固定工程での緩和倍率を上げる方法、熱固定工程での緩和温度を上げる方法などが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

そのような方法の中でも特に、粘度平均分子量10万以上の高密度ポリエチレンを質量分率で50%以上含むポリオレフィン樹脂を用い(高温時のメルトテンションを確保)、120℃以上で熱固定して配向緩和する方法が、ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜強度を維持しつつ、熱収縮応力の最大値を10g以下に調整する観点から好ましい。

【0032】

10

また、上述した(I)~(IV)の製造方法は必要に応じ、表面処理工程を有しても良い。このような表面処理工程を実施することは、多層多孔膜の優れた耐熱性と透過性とを同時に達成する観点や、後述する多孔層を形成する無機フィラー含有樹脂溶液をより均一に塗布する観点、更には、当該多孔層とポリオレフィン樹脂多孔膜との接着性を向上させる観点から好ましい。

ここで、このような表面処理工程としては、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、紫外線酸化法、界面活性剤等による親水化処理法、電離性放射線等による架橋処理法、などが挙げられる。

【0033】

20

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の、表面の濡れ指数(測定法: JIS K-6768)としては、耐熱性と透過性とを両立させる観点から、好ましくは40mN/m以上、より好ましくは45mN/m以上、更に好ましくは55mN/m以上、特に好ましくは70mN/m以上であり、上限として好ましくは476mN/m以下である。

なお、ポリオレフィン樹脂多孔膜の、表面の濡れ指数を上記範囲に調整する方法としては、上記表面処理工程の条件を適宜選定すれば良い。

【0034】

30

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の気孔率としては、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上であり、上限として好ましくは85%以下、より好ましくは70%以下、更に好ましくは55%以下である。なお、本実施の形態における気孔率は、100mm×100mm角の試料をポリオレフィン樹脂多孔膜から切り取り、その体積(mm³)と質量(mg)を求め、それらと膜密度(g/cm³)より、次式を用いて計算される値である。

$$\text{気孔率} = (\text{体積} - \text{質量} / \text{膜密度}) / \text{体積} \times 100$$

また、前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の透気度としては、好ましくは10秒/100cc以上、より好ましくは150秒/100cc以上であり、上限として好ましくは650秒/100cc以下、好ましくは400秒/100cc以下である。

なお、上記気孔率や透気度は、ポリオレフィン樹脂多孔膜の製造条件を適宜選定することで調整可能である。

【0035】

40

[多孔層、多層多孔膜]

本実施の形態の多孔層は、例えば、無機フィラーと樹脂バインダとを含む無機フィラーや含有樹脂溶液(分散液)を用いて形成される。

前記無機フィラーとしては、200℃以上の融点をもち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。このような無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリックレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリノサイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マ

50

ゲネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス纖維などが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。中でも、電気化学的安定性の観点から、アルミナ、チタニアがより好ましい。

【0036】

前記無機フィラーの平均粒径としては、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.2μm以上、更に好ましくは0.3μm以上であり、上限として好ましくは3.0μm以下、より好ましくは1.0μm以下である。平均粒径を0.1μm以上とすることは、多層多孔膜の熱収縮率を低減して破膜し難くする観点、及び、高いショート温度を実現する観点から好ましい。一方、平均粒径を3.0μm以下とすることは、多層多孔膜の熱収縮率を低減して破膜し難くする観点から好ましい。また、平均粒径を1.5μm以下とすることは、層厚の小さい多孔層を良好に形成する観点、及び無機フィラーの多孔層中における分散性の観点から好ましい。10

なお、本実施の形態において「無機フィラーの平均粒径」とは、後述する実施例の測定法において、SEMを用いる方法に準じて測定される値である。

【0037】

前記無機フィラーが、前記多孔層中に占める割合（質量分率）としては、耐熱性の点から、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上、特に好ましくは65%以上であり、上限として好ましくは100%未満、好ましくは99.99%以下、更に好ましくは99.9%以下、特に好ましくは99%以下である。20

【0038】

一方、前記樹脂バインダとしては、無機フィラーを結着でき、リチウムイオン二次電池の電解液に対して不溶であり、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であることが好ましい。

このような樹脂バインダとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体やエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの融点および/またはガラス転移温度が180℃以上の樹脂が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することも可能である。30

なお、樹脂バインダに使用するポリオレフィンの粘度平均分子量としては、成形加工性の観点から、好ましくは1000以上、より好ましくは2000以上、さらに好ましくは5000以上であり、上限として好ましくは1200万未満、好ましくは200万未満、さらに好ましくは100万未満である。

【0039】

樹脂バインダとしてポリビニルアルコールを使用する場合、そのケン化度は85%以上100%以下が好ましい。ケン化度を85%以上とすることは、ショート温度を大幅に向上させると共に、ショート温度のばらつきを抑制し得、良好な安全性能を実現する観点から好ましい。ケン化度としては、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上である。40

なお、本実施の形態において「ケン化度」とは、後述する実施例の測定法に準じて測定される値である。

【0040】

前記ポリビニルアルコールの平均重合度（測定法：JIS K-6726）としては、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは500以上であり、50

上限として好ましくは 5000 以下、より好ましくは 4000 以下、更に好ましくは 3500 以下である。平均重合度を 200 以上とすることは、少量で無機フィラーを強固に結着できる傾向となり、多孔層の力学的強度を維持しながら多層多孔膜の透気度上昇を抑える観点から好ましい。一方、平均重合度を 5000 以下とすることは、無機フィラーとの分散液を調製する場合にゲル化等を防止する観点から好ましい。

なお、前記ポリビニルアルコールとしては市販品を用いることができ、その平均重合度としても、市販品のカタログ値を用いることができる。

【0041】

前記樹脂バインダが、前記無機フィラーと前記樹脂バインダとの総量に占める割合としては、両者の結着性の点から、体積分率で好ましくは 0.5% 以上、より好ましくは 0.7% 以上、更に好ましくは 1.0% 以上であり、特に好ましくは 2% 以上であり、最も好ましくは 2.5% 以上であり、上限として好ましくは 8% 以下である。当該比率を 0.5% 以上とすることは、無機フィラーを十分に結着させ、剥離、欠落等が生じにくくする観点（良好な取り扱い性を十分に確保する観点）から好適である。一方、当該比率を 8% 以下とすることは、セパレータの良好なイオン透過性を実現する観点から好適である。10

【0042】

前記多孔層の層厚としては、耐熱性向上の観点から、好ましくは 0.5 μm 以上、より好ましくは 2 μm 以上、更に好ましくは 3 μm 以上、特に好ましくは 4 μm 以上である。上限としては、透過性や電池の高容量化の観点から、好ましくは 100 μm 以下、より好ましくは 50 μm 以下、更に好ましくは 30 μm 以下、特に好ましくは 20 μm 以下、最も好ましくは 10 μm 以下である。20

【0043】

本実施の形態の多層多孔膜は、前記無機フィラーと前記樹脂バインダとを溶媒に溶解または分散させた無機フィラー含有樹脂溶液（分散液）を、前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に塗布することによってポリオレフィン樹脂多孔膜表面に多孔層を形成して製造することができる。

ここで、無機フィラーと樹脂バインダとを含有する分散液を、多孔膜であるセパレータ表面に塗布することにより無機フィラー層をセパレータ表面に形成する場合、このような方法は生産性に優れる反面、無機フィラーおよび無機フィラーを結着するための樹脂バインダがセパレータの細孔に入り込み、多くの細孔を閉塞してセパレータの透過性が低下する場合があった。30

しかし、本実施の形態においては、分散液の組成や基材となるセパレータの熱収縮応力の最大値、或いはセパレータ表面の濡れ指数を特定範囲に設定することにより、意外なことに目詰まりが低減され、良好なセパレータの透過性を実現し得ることが見出されたものである。

【0044】

前記溶媒としては、無機フィラーと樹脂バインダとが均一かつ安定に溶解または分散可能な溶媒を用いることが好ましい。このような溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドンや N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、ヘキサンなどを挙げることができる。また、無機フィラー含有樹脂溶液を安定化させるため、あるいはポリオレフィン樹脂多孔膜への塗工性を向上させるために、前記分散液には界面活性剤等の分散剤、増粘剤、潤滑剤、消泡剤、酸やアルカリを含めた pH 調製剤、等の各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、溶媒除去や可塑剤抽出の際に除去できるものが好ましいが、リチウムイオン二次電池の使用範囲において電気化学的に安定で、電池反応を阻害せず、かつ 200 度まで安定ならば、電池内（多層多孔膜内）に残存してもよい。40

【0045】

無機フィラーと樹脂バインダとを溶媒に溶解または分散させる方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、50

高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌法、等が挙げられる。

【0046】

前記分散液をポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に塗布する方法としては、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方法であれば特に限定されない。このような塗布方法としては、例えば、グラビアコーラー法、小径グラビアコーラー法、リバースロールコーラー法、トランスファロールコーラー法、キスコーラー法、ディップコーラー法、ナイフコーラー法、エアドクタコーラー法、ブレードコーラー法、ロッドコーラー法、スクイズコーラー法、キャストコーラー法、ダイコーラー法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法、等が挙げられる。また、また、前記分散液は、その用途に照らし、ポリオレフィン樹脂多孔膜の片面だけに塗布されてもよいし、両面に塗布されてもよい。

10

【0047】

前記溶媒としては、ポリオレフィン樹脂多孔膜に塗布した分散液から除去され得る溶媒であることが好ましい。溶媒を除去する方法としては、ポリオレフィン樹脂多孔膜に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定することなく採用することが出来る。溶媒を除去する方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂多孔膜を固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、樹脂バインダに対する貧溶媒に浸漬して樹脂バインダを凝固させると同時に溶媒を抽出する方法などが挙げられる。

【0048】

なお、本実施の形態の多層多孔膜は、上述した製造方法とは異なる方法を用いて製造することも可能である。例えば、一方の押出機にポリオレフィン樹脂多孔膜の原料（例えば、ポリオレフィン樹脂と可塑剤）を投入し、他方の押出機に多孔層の原料（例えば、無機フィラーと樹脂バインダと、必要に応じて可塑剤）を投入し、一つのダイで一体化させて（共押出）シート状に成形した後に、可塑剤を抽出する方法を採用することも可能である。

20

【0049】

前記多層多孔膜において、前記多孔層の層厚が、多層多孔膜の厚み（総層厚）に占める割合としては、好ましくは15%以上、より好ましくは16%以上であり、上限として好ましくは50%以下、より好ましくは47%以下である。当該割合を15%以上とすることは、ショート温度を高め、良好な耐熱性を実現する観点から好適である、一方、50%以下とすることは、セパレータの透過性低下を抑制する観点から好適である。

30

【0050】

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の透気度と、（多孔層を積層した後の）多層多孔膜の透気度とを対比した場合の透気度増加率としては、好ましくは0%以上、上限として好ましくは100%以下、より好ましくは70%以下、更に好ましくは50%以下である。本実施の形態において透気度増加率は、多層多孔膜のイオン透過性（電池の充放電特性）を評価する指標の一つとして用いられる。

なお、基材であるポリオレフィン樹脂多孔膜の透気度が100秒/100cc未満の場合には、透気度増加率が0%以上500%以下であっても、多層多孔膜をセパレータとして好ましく用いることが可能である。

40

【0051】

多層多孔膜の透気度としては、好ましくは10秒/100cc以上、より好ましくは20秒/100cc以上、更に好ましくは30秒/100cc以上、特に好ましくは50秒/100cc以上である。一方、上限として好ましくは650秒/100cc以下、より好ましくは500秒/100cc以下、更に好ましくは450秒/100cc以下、特に好ましくは400秒/100cc以下である。透気度を10秒/100cc以上に設定することは、電池用セパレータとして使用した際の自己放電を抑制する観点から好適である。一方、650秒/100cc以下に設定することは、良好な充放電特性を得る観点から好適である。

【0052】

多層多孔膜の膜厚（総層厚）としては、好ましくは2μm以上、より好ましくは5μm

50

以上、更に好ましくは7 μm以上、上限として好ましくは200 μm以下、より好ましくは100 μm以下、更に好ましくは50 μm以下である。膜厚を2 μm以上とすることは、機械強度を十分に確保する観点から好適である。一方、200 μm以下とすることは、セパレータの占有体積を低減し得、電池を高容量化する観点から好適である。

【0053】

多層多孔膜の150 での熱収縮率としては、0%以上15%以下であることが好ましく、0%以上10%以下であることがより好ましく、0%以上5%以下であることが特に好ましい。熱収縮率を15%以下とすることは、電池の異常発熱時においてもセパレータの破膜を良好に防止し、正負極間の接触を抑制する観点（より良好な安全性能を実現する観点）から好ましい。なお、熱収縮率についてはMD方向、TD方向ともに上記範囲に設定することが好ましい。10

【0054】

多層多孔膜のシャットダウン温度（電池が異常発熱を起こした際、セパレータの微多孔が熱溶融等により閉塞する温度）としては、好ましくは120 以上であり、上限として好ましくは160 以下、好ましくは150 以下である。シャットダウン温度を160

以下とすることは、電池が発熱した場合などにおいても、電流遮断を速やかに促進し、より良好な安全性能が得る観点から好ましい。一方、120 以上とすることは、例えば100 前後の高温下での使用可能性の観点や、種々の熱処理を施し得る観点から好ましい。20

【0055】

多層多孔膜のショート温度としては、好ましくは180 以上、より好ましくは200 以上であり、上限として好ましくは1000 以下である。ショート温度を180 以上とすることは、電池異常発熱においても放熱するまで正負極間の接触を抑制し、より良好な安全性能を実現する観点から好ましい。

なお、これら多層多孔膜の透気度、膜厚、熱収縮率、シャットダウン温度、ショート温度はいずれも、後述する実施例の測定法に準じて測定することができる。

【0056】

本実施の形態の多層多孔膜は、耐熱性やイオン透過性に優れるため、リチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池や電気二重層キャパシタといった蓄電池に用いられるセパレータとして、特に有用である。そして、本実施の形態の多層多孔膜をセパレータとして用いることで、高い安全性と実用性とを備えた非水電解液電池を得ることができる。30

【実施例】

【0057】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の物性は以下の方法により測定した。

【0058】

(1) 粘度平均分子量 (M_v)

A S T M - D 4 0 2 0 に基づき、デカリン溶媒における135 での極限粘度 [] (d 1 / g) を求める。ポリエチレンのM_v は次式により算出した。40

$$[] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

ポリプロピレンについては、次式によりM_v を算出した。

$$[] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

【0059】

(2) 膜厚 (μm)

ダイヤルゲージ（尾崎製作所製 P E A C O C K N o . 2 5 （商標））にて測定した。MD 10 mm × TD 10 mm のサンプルを多孔膜から切り出し、格子状に9箇所（3点×3点）の膜厚を測定した。得られた平均値を膜厚 (μm) とした。

【0060】

(3) 透気度 (秒 / 100cc)

10

20

30

40

50

J I S P - 8 1 1 7 準拠のガーレー式透気度計（東洋精機製 G - B 2（商標））を用いた。内筒重量は 5 6 7 g で、直径 2 8 . 6 mm、6 4 5 mm² の面積を空気 1 0 0 m l が通過する時間を測定した。多孔層を形成させたことによる透気度増加率を、以下の式にて算出する。

$$\text{透気度増加率 (\%)} = \{ (\text{多孔多層膜の透気度} - \text{ポリオレフィン樹脂多孔膜の透気度}) / \text{ポリオレフィン樹脂多孔膜の透気度} \} \times 100$$

【0061】

(4) 無機フィラーの平均粒径 (μm)

走査型電子顕微鏡（S E M）にて拡大した、1 0 μm × 1 0 μm の視野を直接、あるいはネガより写真に焼き付けた後、画像解析装置に読み込み、これから計算される各粒子の円換算径（面積を同じくする円の直径）の数平均値を、無機フィラーの平均粒径（μm）とした。ただし、写真から画像解析装置に入力する際に染色境界が不明瞭な場合には、写真のトレースを行い、この図を用いて画像解析装置に入力を行った。本実施の形態において特に断りの無い場合、「無機フィラーの平均粒径」は、走査型電子顕微鏡（S E M）を用いて測定される。

なお、無機フィラーの平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置を用いて測定することも可能である。この場合、無機フィラーを蒸留水に加え、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を少量添加してから超音波ホモジナイザーで 1 分間分散させた後、レーザー式粒度分布測定装置（日機装（株）製マイクロトラック M T 3 3 0 0 E X）を用いて粒径分布を測定し、累積頻度が 5 0 % となる粒径を無機フィラーの平均粒径とすることができる。なお、本実施の形態において無機フィラーの平均粒径をレーザー式粒度分布測定装置を用いて測定した場合には、その旨が明記されている。

【0062】

(5) 無機フィラーのかさ密度 (g / cm³)

J I S R - 9 3 0 1 - 2 - 3 に準拠する方法で、重装かさ密度を測定した。

【0063】

(6) 樹脂バインダの体積分率 (%)

以下の式にて樹脂バインダの体積分率 (%) を算出した。

$$V_b = \{ (W_b / D_b) / (W_b / D_b + W_f / D_f) \} \times 100$$

V_b : 樹脂バインダの体積分率 (%)

W_b : 樹脂バインダの重量 (g)

W_f : 無機フィラーの重量 (g)

D_b : 樹脂バインダの密度 (g / cm³)

D_f : 無機フィラーのかさ密度 (g / cm³)

【0064】

(7) P V A のケン化度 (%)

J I S K - 0 0 7 0 に準拠して測定した。

【0065】

(8) M D 最大熱収縮応力 (g)、T D 最大熱収縮応力 (g)

島津製作所製 T M A 5 0（商標）を用いて測定した。M D (T D) 方向の値を測定する場合は、T D (M D) 方向に幅 3 mm に切り出したサンプルを、チャック間距離が 1 0 m m となるようにチャックに固定し、専用プローブにセットする。初期荷重を 1 . 0 g とし、3 0 から 2 0 0 まで 1 0 / m i n の昇温速度で加熱し、その時発生する荷重 (g) を測定し、その最大値を M D (T D) 最大熱収縮応力 (g) とした。

【0066】

(9) 1 5 0 熱収縮率

セパレータを M D 方向に 1 0 0 m m、T D 方向に 1 0 0 m m に切り取り、所定温度 (1 5 0) のオープン中に 1 時間静置する。このとき、温風が直接サンプルにあたらないよう、サンプルを 2 枚の紙にはさむ。サンプルをオープンから取り出し冷却した後、長さ (m m) を測定し、以下の式にて M D および T D の熱収縮率を算出した。

10

20

30

40

50

M D 熱収縮率(%) = { (100 - 加熱後の M D の長さ) / 100 } × 100

T D 熱収縮率(%) = { (100 - 加熱後の T D の長さ) / 100 } × 100

【0067】

(10) 濡れ指数(mN/m)

J I S K - 6768 に準拠する方法で測定した。

【0068】

(11) シャットダウン温度、ショート温度

a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)を92.2質量%、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)3.2質量%をN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面にダイコーラーで塗布し、130°で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、正極の活物質塗布量は250g/m²、活物質かさ密度は3.00g/cm³になるようにする。10

b. 負極の作製

負極活物質として人造グラファイト96.6質量%、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4質量%とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.7質量%を精製水中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体となる厚さ12μmの銅箔の片面にダイコーラーで塗布し、120°で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、負極の活物質塗布量は106g/m²、活物質かさ密度は1.35g/cm³になるようにする。20

c. 非水電解液

プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：-ブチルラクトン=1:1:2(体積比)の混合溶媒に、溶質としてLiBF₄を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させて調製する。

d. 評価

熱電対を繋いだセラミックプレート上に、65mm×20mmに切り出し非水電解液に1分以上浸漬した負極を載せ、この上に中央部に直径16mmの穴をあけた50mm×50mmに切り出した厚さ9μmのアラミドフィルムを載せ、この上に40mm×40mmに切り出し非水電解液に1時間以上浸漬した試料の多孔膜をアラミドフィルムの穴部を覆うように載せ、この上に65mm×20mmに切り出し非水電解液に1分以上浸漬した正極を負極に接触しないように載せ、その上にカプトンフィルム、更に厚さ約4mmのシリコンゴムを載せる。30

これをホットプレート上にセットした後、油圧プレス機にて4.1MPaの圧力をかけた状態で、15°/minの速度で昇温し、この際の正負極間のインピーダンス変化を交流1V、1kHzの条件下で200°まで測定した。この測定において、インピーダンスが1000に達した時点の温度をシャットダウン温度とし、孔閉塞状態に達した後、再びインピーダンスが1000を下回った時点の温度をショート温度とした。

【0069】

(12) 電池評価

a. 正極の作製

(11)のaで作製した正極を面積2.00cm²の円形に打ち抜いた。

b. 負極の作製

(11)のbで作製した負極を面積2.05cm²の円形に打ち抜いた。

c. 非水電解液

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:2(体積比)の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させて調製した。

d. 電池組立と評価

正極と負極の活物質面が対向するように、下から負極、セパレータ、正極の順に重ね、50

蓋付きステンレス金属製容器に収納する。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接している。この容器内に前記した非水電解液を注入して密閉する。

上記のようにして組み立てた簡易電池を25 霧囲気下、電流値3mA(約0.5C)で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を3mAから絞り始めるという方法で、合計約6時間、電池作成後の最初の充電を行い、そして電流値3mAで電池電圧3.0Vまで放電した。

次に、25 霧囲気下、電流値6mA(約1.0C)で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、そして電流値6mAで電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を1C放電容量(mAh)とした。
10

次に、25 霧囲気下、電流値6mA(約1.0C)で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、そして電流値12mA(約2.0C)で電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を2C放電容量(mAh)とした。

1C放電容量に対する2C放電容量の割合を算出し、この値をレート特性とした。

$$\text{レート特性(\%)} = 2\text{C放電容量} / 1\text{C放電容量} \times 100$$

さらに、60 霧囲気下、電流値6mA(約1.0C)で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、そして電流値6mAで電池電圧3.0Vまで放電するというサイクルを繰り返した。
20

このサイクルにおける1サイクル目の放電容量に対する所定サイクル後の放電容量の割合を容量維持率(%)として求め、サイクル特性を判断した。

【0070】

[実施例1]

粘度平均分子量(Mv)20万のポリエチレン47.5質量部とMv40万のポリプロピレン2.5質量部、可塑剤として流動パラフィン(LP)を30質量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-[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]を0.5質量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が50質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンドラーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度200、スクリュー回転数200rpm、吐出量15kg/hで行った。続いて、溶融混練物をTダイを経て表面温度25に制御された冷却ロール間に押出し、厚さ1050μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンターの設定温度は118であった。次にメチルエチルケトン槽に導き可塑剤を除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。
30

さらにTDテンター熱固定機に導き、熱固定を行った。熱固定条件は、最大延伸倍率1.5倍、最終延伸倍率1.3倍、最大延伸時設定温度123、最終延伸時設定温度128であった。その結果、MD最大熱収縮応力3.8g、TD最大熱収縮応力2.9g、膜厚16μm、気孔率45%、透気度235秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。
40

【0071】

アルミナ粒子(平均粒径0.7μm)95質量部、ポリビニルアルコール(平均重合度1700、ケン化度99%以上)5質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーティングを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ4μmの多孔層(バインダの体積分率3.4%)が形成した、総膜厚20μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度255秒/100ccで、多孔層を形成させたことによ
50

る透気度増加率は9%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率3%、TD熱収縮率3%と小さく、シャットダウン温度は146に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0072】

[実施例2]

実施例1で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理（放電量50W）を実施した後、当該処理面側（表面の濡れ指数73mN/m以上）に、アルミナ粒子（平均粒径0.7μm）95質量部、SBラテックス（固形分濃度50%、最低成膜温度0以下）10質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ製SNディスパーサント5468）1質量部、ポリオキシアルキレン系界面活性剤（サンノプロコ製SNウェット980）1質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーティングを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ7μmの多孔層（バインダの体積分率7.8%）が形成した、総膜厚23μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度280秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は19%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率2%、TD熱収縮率2%と小さく、シャットダウン温度は145に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0073】

[実施例3]

粘度平均分子量(Mv)70万のポリエチレン16.5質量部とMv30万のポリエチレン16.1質量部とMv40万のポロプロピレン2.5質量部、可塑剤として流動パラフィン(LP)を40質量部、酸化防止剤としてペントエリスリチル-テトラキス-[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]を0.3質量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度200、スクリュー回転数240rpm、吐出量12kg/hで行った。続いて、溶融混練物をTダイを経て表面温度25に制御された冷却ロール間に押し出し、厚さ2400μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に7.0倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンターの設定温度は125であった。次にメチルエチルケトン槽に導き可塑剤を除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。さらにTDテンター熱固定機に導き、熱固定を行った。熱固定温度は133、TD緩和率0.80とした。その結果、MD最大熱収縮応力4.8g、TD最大熱収縮応力3.7g、膜厚20μm、気孔率40%、透気度280秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

【0074】

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理（放電量50W）を実施した後、当該処理面側（表面の濡れ指数73mN/m以上）に、チタニア粒子（平均粒径0.4μm）95質量部、SBラテックス（固形分濃度50%、最低成膜温度0以下）10質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ製SNディスパーサント5468）1質量部、ポリオキシアルキレン系界面活性剤（サンノプロコ製SNウェット980）1質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、バーコーターを用い

10

20

30

40

50

て塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ6μmの多孔層（バインダの体積分率6.2%）が形成した、総膜厚26μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度315秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は13%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率8%、TD熱収縮率5%と小さく、シャットダウン温度は147に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0075】

10

[実施例4]

粘度平均分子量(Mv)70万のポリエチレン16.6質量部とMv25万のポリエチレン16.6質量部とMv40万のポロプロピレン1.8質量部、可塑剤として流動パラフィン(LP)を40質量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-[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]を0.3質量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンドラーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度200、スクリュー回転数240rpm、吐出量12kg/hで行った。続いて、溶融混練物をTダイを経て表面温度25に制御された冷却ロール間に押し出し、厚さ1300μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンターの設定温度は118であった。次にメチルエチルケトン槽に導き可塑剤を除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。さらにTDテンター熱固定機に導き、熱固定を行った。熱固定温度は122、TD緩和率0.80とした。その結果、MD最大熱収縮応力6.7g、TD最大熱収縮応力2.8g、膜厚17μm、気孔率49%、透気度165秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

20

【0076】

30

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理(放電量50W)を実施した後、当該処理面側(表面の濡れ指数73mN/m以上)に、チタニア粒子(平均粒径0.4μm)95質量部、ポリビニルアルコール(平均重合度1700、ケン化度99%以上)5質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーティング機を用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ7μmの多孔層(バインダの体積分率4.6%)が形成した、総膜厚24μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度200秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は21%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率5%、TD熱収縮率4%と小さく、シャットダウン温度は144に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

40

【0077】

[実施例5]

粘度平均分子量(Mv)200万の超高分子量ポリエチレン12質量部とMv28万の高密度ポリエチレン12質量部とMv15万の直鎖状低密度ポリエチレン16質量部とシリカ(平均粒径8.3μm)17.6質量部と、可塑剤としてフタル酸ジオクチル(DOP)を42.4質量部を混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押し出し、厚さ90μmのシート状に成形した。該成形物から塩化メチレンにてDOPを、水酸化ナトリウムにてシリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を118に加熱のもと

50

、縦方向に5.3倍延伸した後、横方向に1.8倍延伸した。その結果、MD最大熱収縮応力8.7g、TD最大熱収縮応力0.9g、膜厚11μm、気孔率48%、透気度55秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

【0078】

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、チタニア粒子（平均粒径0.4μm）95質量部、ポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99%以上）5質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ8μmの多孔層（バインダの体積分率4.6%）が形成した、総膜厚19μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度240秒/100ccで、好ましい透気度に増加していた。また、150でのMD熱収縮率4%、TD熱収縮率3%と小さく、シャットダウン温度は150に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。
10

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0079】

[実施例6]

粘度平均分子量(Mv)70万のポリエチレン16.6質量部とMv25万のポリエチレン16.6質量部とMv40万のポロプロピレン1.8質量部、可塑剤として流動パラフィン(LP)を40質量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[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]を0.3質量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度200、スクリュー回転数240rpm、吐出量12kg/hで行った。続いて、溶融混練物をTダイを経て表面温度25に制御された冷却ロール間に押し出し、厚さ1000μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンターの設定温度は118であった。次にメチルエチルケトン槽に導き可塑剤を除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。さらにTDテンター熱固定機に導き、熱固定を行った。熱固定温度は130、TD緩和率0.80とした。その結果、MD最大熱収縮応力3.6g、TD最大熱収縮応力3.3g、膜厚12μm、気孔率36%、透気度230秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。
20

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理(放電量50W)を実施した後、当該処理面側(表面の濡れ指数73mN/m以上)に、アルミナ粒子(平均粒径2.0μm)95質量部、ポリビニルアルコール(平均重合度1700、ケン化度99%以上)5質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーナーを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ8μmの多孔層(バインダの体積分率4.6%)が形成した、総膜厚20μmの多層多孔膜を得た。
30

得られた多層多孔膜は、透気度330秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は43%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率2%、TD熱収縮率2%と小さく、シャットダウン温度は147に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0080】

[実施例7]

M v 7 0 万のホモポリマーのポリエチレン 4 7 質量部と M v 2 5 万のホモポリマーのポリエチレン 4 6 質量部と M v 4 0 万のホモポリマーのポリプロピレン 7 質量部とを、タンブラー・ブレンダーを用いてドライブレンドした。得られた純ポリマー混合物 9 9 質量%に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル - [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] を 1 質量% 添加し、再度タンブラー・ブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィン (3 7 . 7 8) における動粘度 $7 . 5 9 \times 1 0 ^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ を押出機シリンダーにプランジャー・ポンプにより注入した。溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 6 5 質量%となるように、フィーダーおよびポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度 2 0 0 、スクリュー回転数 2 4 0 r p m 、吐出量 1 2 k g / h で行った。

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度 2 5 に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚さ 2 0 0 0 μm のシート状のポリオレフィン組成物を得た。

次に同時二軸テンター延伸機へ導き、MD 方向に 7 倍、TD 方向に 7 倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は 1 2 5 であった。次にメチルエチルケトン槽に導き、流動パラフィンを抽出除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。

さらに TD テンター熱固定機に導き、熱固定を行った。熱固定温度は 1 3 3 、 TD 緩和率 0 . 8 0 とした。その結果、MD 最大熱収縮応力 3 . 2 g 、 TD 最大熱収縮応力 3 . 1 g 、膜厚 1 6 μm 、気孔率 4 0 % 、透気度 1 6 5 秒 / 1 0 0 c c のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理 (放電量 5 0 W) を実施した後、当該処理面側 (表面の濡れ指数 7 3 m N / m 以上) に、アルミナ粒子 (平均粒径 0 . 5 1 μm (レーザー式粒度分布測定装置によって測定した平均粒径 0 . 6 1 μm)) 9 8 . 2 質量部、ポリビニルアルコール (平均重合度 1 7 0 0 、ケン化度 9 9 % 以上) 1 . 8 質量部を 1 5 0 質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーティングを用いて塗布した後、6 0 にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ 5 μm の多孔層 (バイオニアの体積分率 1 . 7 %) が形成した、総膜厚 2 1 μm の多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度 1 8 0 秒 / 1 0 0 c c で、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は 9 % と低く、優れた透過性を維持していた。また、1 5 0 での MD 热収縮率 3 % 、 TD 热収縮率 2 % と小さく、シャットダウン温度は 1 4 5 に観測され、シートは 2 0 0 以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は 9 0 % 以上と高く、1 0 0 サイクル後の容量維持率は 9 0 % 以上でサイクル特性も良好であった。

【 0 0 8 1 】

[実施例 8]

粘度平均分子量 (M v) 7 0 万のポリエチレン 1 6 . 6 質量部と M v 2 5 万のポリエチレン 1 6 . 6 質量部と M v 4 0 万のポリプロピレン 1 . 8 質量部、可塑剤として流動パラフィン (L P) を 4 0 質量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル - [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] を 0 . 3 質量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物 (1 0 0 質量部) 中に占める流動パラフィン量比が 6 5 質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度 2 0 0 、スクリュー回転数 2 4 0 r p m 、吐出量 1 2 k g / h で行った。続いて、溶融混練物を Tダイを経て表面温度 2 5 に制御された冷却ロール間に押し出し、厚さ 1 3 0 0 μm のシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンター延伸機へ

10

20

30

40

50

導き、MD方向に7倍、TD方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンダーの設定温度は120であった。次にメチルエチルケトン槽に導き可塑剤を除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。さらにTDテンダー熱固定機に導き、熱固定を行った。熱固定温度は125、TD緩和率0.80とした。その結果、MD最大熱収縮応力6.0g、TD最大熱収縮応力2.1g、膜厚16μm、気孔率46%、透気度190秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理（放電量50W）を実施した後、当該処理面側（表面の濡れ指数73mN/m以上）に、アルミナ粒子（平均粒径0.51μm（レーザー式粒度分布測定装置によって測定した平均粒径0.61μm））98.2質量部、ポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99%以上）1.8質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーティングを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ6μmの多孔層（バインダの体積分率1.7%）が形成した、総膜厚22μmの多層多孔膜を得た。
10

得られた多層多孔膜は、透気度210秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は11%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率5%、TD熱収縮率3%と小さく、シャットダウン温度は145に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。
20

【0082】

[実施例9]

実施例3において、熱固定時のTD緩和率0.90とした以外は、実施例3と同様にした結果、MD最大熱収縮応力4.9g、TD最大熱収縮応力3.7g、膜厚25μm、気孔率43%、透気度290秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、コロナ放電処理（放電量50W）を実施した後、当該処理面側（表面の濡れ指数73mN/m以上）に、アルミナ粒子（平均粒径0.85μm（レーザー式粒度分布測定装置によって測定した平均粒径1.2μm））98.4質量部、ポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99%以上）1.6質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーティングを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ6μmの多孔層（バインダの体積分率1.6%）が形成した、総膜厚31μmの多層多孔膜を得た。
30

得られた多層多孔膜は、透気度310秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は7%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのMD熱収縮率2%、TD熱収縮率2%と小さく、シャットダウン温度は147に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に高い耐熱性を示した。

この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。
40

【0083】

[比較例1]

粘度平均分子量(Mv)100万のポリエチレン19.2質量部と粘度平均分子量(Mv)25万のポリエチレン12.8質量部とシリカ（平均粒径8.3μm）20質量部とフタル酸ジオクチル(DOP)4.8質量部を混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押し出し、厚さ90μmのシート状に成形した。該成形物から塩化メチレンにてDOPを、水酸化ナトリウムにて微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を110に加熱のもと、縦方向に4.5倍延伸した後、130に加熱のもと、横方向に2.0倍延伸した。その結果、MD最大熱収縮応力12.9g、TD最大熱収縮応力1.2g、膜厚18μm、気孔率48%、透気度125秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。
50

【0084】

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、チタニア粒子（平均粒径0.4μm）95質量部、ポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99%以上）5質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ13μmの多孔層が形成した、総膜厚31μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度180秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は44%と低く、優れた透過性を維持していた。また、150でのTD熱収縮率は3%と小さかったが、MD熱収縮率は32%と大きく、ショート温度も156と低かった。

10

【0085】

[比較例2]

粘度平均分子量(Mv)100万のポリエチレン19.2質量部と粘度平均分子量(Mv)25万のポリエチレン12.8質量部とシリカ（平均粒径8.3μm）20質量部とフタル酸ジオクチル(DOP)48質量部を混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押し出し、厚さ90μmのシート状に成形した。該成形物から塩化メチレンにてDOPを、水酸化ナトリウムにて微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を110に加熱のもと、縦方向に6.0倍延伸した後、130に加熱のもと、横方向に2.0倍延伸した。その結果、MD最大熱収縮応力23.5g、TD最大熱収縮応力1.8g、膜厚16μm、気孔率48%、透気度110秒/100ccのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

20

【0086】

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、チタニア粒子（平均粒径0.4μm）95質量部、ポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99%以上）5質量部を150質量部の水にそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーティングを用いて塗布した後、60にて乾燥して水を除去し、多孔膜上に厚さ16μmの多孔層が形成した、総膜厚32μmの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度780秒/100ccで、多孔層を形成させたことによる透気度増加率は約600%と非常に高く、透過性が悪化した。なお、耐熱性については、150でのMD熱収縮率5%、TD熱収縮率3%と小さく、シャットダウン温度は145に観測され、ショートは200以上になっても観察されず、非常に良好であった。

30

【0087】

[比較例3]

実施例1で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150でのMD熱収縮率69%、TD熱収縮率67%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は147に観測されたが、ショート温度が149と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

40

【0088】

[比較例4]

実施例3で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150でのMD熱収縮率68%、TD熱収縮率64%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は146に観測されたが、ショート温度が153と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0089】

[比較例5]

50

実施例4で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率74%、TD熱収縮率54%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は148℃に観測されたが、ショート温度が152℃と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0090】

[比較例6]

実施例5で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率80%以上、TD熱収縮率20%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は144℃に観測されたが、ショート温度が153℃と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった

【0091】

[比較例7]

実施例6で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率57%、TD熱収縮率59%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は147℃に観測されたが、ショート温度が153℃と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0092】

[比較例8]

実施例7で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率60%、TD熱収縮率50%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は145℃に観測されたが、ショート温度が155℃と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0093】

[比較例9]

実施例8で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率68%、TD熱収縮率51%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は152℃に観測されたが、ショート温度が155℃と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0094】

[比較例10]

実施例9で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率69%、TD熱収縮率62%と非常に大きかった。またシャットダウン温度は152℃に観測されたが、ショート温度が154℃と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は90%以上と高く、100サイクル後の容量維持率は90%以上でサイクル特性も良好であった。

【0095】

[比較例11]

比較例1で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150℃でのMD熱収縮率80%以上、TD熱収縮率23%と

10

20

30

40

50

非常に大きかった。またシャットダウン温度は 152 に観測されたが、ショート温度が 153 と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は 90 %以上と高く、100 サイクル後の容量維持率は 90 %以上でサイクル特性も良好であった

【0096】

[比較例 12]

比較例 2 で基材に用いたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、多孔層を形成させずに同様の評価を行ったところ、150 での MD 熱収縮率 80 %以上、TD 熱収縮率 24 %と非常に大きかった。またシャットダウン温度は 145 に観測されたが、ショート温度が 147 と低かった。なお、この多層多孔膜をセパレータとして用いて電池評価を実施したところ、レート特性は 90 %以上と高く、100 サイクル後の容量維持率は 90 %以上でサイクル特性も良好であった

以上の実施例、比較例における物性を表 1 にまとめて示した。

【0097】

【表1】

	ポリオレイン樹脂多孔膜				多孔層				多層多孔膜				
	MD最大熱収縮応力(g)	TD最大熱収縮応力(g)	膜厚(μm)	透気度(秒/100cc)	樹脂 ハインダ (PVA)	無機フィ ラー (アルミナ)	層厚 (μm)	透気度 (秒 /100cc)	透気度 増加率 (%)	150°C D熱収縮 率(%)	150°C CTD 熱収縮 率(%)	シャットダ ウン温度 (°C)	ショート温 度(°C)
実施例1	3.8	2.9	16	235	PVA	アルミナ	4	255	9	3	3	146	>200
実施例2	3.8	2.9	16	235	SB	アルミナ	7	280	19	2	2	145	>200
実施例3	4.8	3.7	20	280	SB	チタニア	6	315	13	8	5	147	>200
実施例4	6.7	2.8	17	165	PVA	チタニア	7	200	21	5	4	144	>200
実施例5	8.7	0.9	11	55	PVA	チタニア	8	240	336	4	3	150	>200
実施例6	3.6	3.3	12	230	PVA	アルミナ	8	330	43	2	2	147	>200
実施例7	3.2	3.1	16	165	PVA	アルミナ	5	180	9	3	2	145	>200
実施例8	6.0	2.1	16	190	PVA	アルミナ	6	210	11	5	3	145	>200
実施例9	4.9	3.7	25	290	PVA	アルミナ	6	310	7	2	2	147	>200
比較例1	12.9	1.2	18	125	PVA	チタニア	13	180	44	32	3	150	156
比較例2	23.5	1.8	16	110	PVA	チタニア	16	780	609	5	3	145	>200
比較例3	3.8	2.9	16	235	-	-	0	235	0	69	67	147	149
比較例4	4.8	3.7	20	280	-	-	0	280	0	68	64	146	153
比較例5	6.7	2.8	17	165	-	-	0	165	0	74	54	148	152
比較例6	8.7	0.9	11	55	-	-	0	55	0	>80	20	144	153
比較例7	3.6	3.3	12	230	-	-	0	230	0	57	59	147	153
比較例8	3.2	3.1	16	165	-	-	0	165	0	60	50	145	155
比較例9	6.0	2.1	16	190	-	-	0	190	0	68	51	152	155
比較例10	4.9	3.7	25	290	-	-	0	290	0	69	62	152	154
比較例11	12.9	1.2	18	125	-	-	0	125	0	>80	23	152	153
比較例12	23.5	1.8	16	110	-	-	0	110	0	>80	24	145	147

PVA:ポリビニルアルコール SB:SBラテックス

フロントページの続き

(72)発明者 成戸 宏介
滋賀県守山市小島町515番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 前田 知也

(56)参考文献 特開2004-227972(JP,A)
特開2006-321841(JP,A)
再公表特許第2004/020511(JP,A1)
特開2003-217554(JP,A)
特開2005-129437(JP,A)
特開平10-172531(JP,A)
国際公開第2006/068428(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00 - 43/00
H01M2/14 - 2/18