(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3641319号
(P3641319)
(45)発行日　平成17年4月20日(2005.4.20)　(24)登録日　平成17年1月28日(2005.1.28)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08J 9/00　C08J 9/00 CESA
// C08L 23:00　C08L 23:00

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-132684
(22)出願日　平成8年4月30日(1996.4.30)
(65)公開番号　特開平9-296060
(43)公開日　平成9年11月18日(1997.11.18)
審査請求日　平成14年7月12日(2002.7.12)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区海岸一丁目１６番１号
(74)代理人　100087918
弁理士　久保田　耕平
(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
(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重量平均分子量が５×１０^{5}以上のポリオレフィンまたはそのポリオレフィン組成物を１０～８０重量％と、溶媒９０～２０重量％とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状成形物を形成し、前記ゲル状成形物を降温条件下で加熱延伸し、しかる後残存する溶媒を除去することを特徴とする表面の平滑度が５００００秒以下でかつ表面の開孔度が４０％以上であるポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
【請求項２】
請求項１に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、降温条件がシート表面温度で１～２０℃／分で、かつ延伸開始点の温度と延伸終了点の温度差が５℃以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
【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及びその製造方法に関し、特に表面の粗度及び開孔度を向上させたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。特に、電

池用セパレーター中でもリチウム二次電池等のセパレーターとしてその用途が期待されている。

【０００３】

リチウム二次電池は超電力が２．５～４Ｖと高く、活性質の主成分をなすリチウムの分子量が小さいために、最もエネルギー密度の高い二次電池の一つとして期待されている。コイン型や単３サイズの小容量リチウム二次電池は、メモリーバックアップ用電池や携帯電話などで用いられている。しかし、電気自動車や小規模負荷調整には数１０ｋＷｈ程度の容量が必要とされており、大容量化と高出力化が課題である。リチウム二次電池は、超電力が高いなどのため水溶液系の電解液が利用できず、有機溶媒の電解液または高分子の固体電解質を用いるために、それらの導電率が低いので電流密度が小さい。このため大容量高出力の大形電池では、電極面積の増大が必要である。

【０００４】

これらの電池で用いられるセパレーターとしては、電極とセパレーターの接点によって電極の有効断面積を減少させない様にセパレーター表面が粗く孔径が大きいことが必要である。また安全性を考えた場合、両極間の距離を適切に取るために適度に厚い膜厚が必要である。さらに、電池特性である放電特性及びサイクル特性を良好とするため電解液保持量の大きい膜が必要である。

【０００５】

超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭６０－２４２０３５号、特開昭６１－４９５３１２号、特開昭６１－１９５１３３号、特開昭６３－３９６０２号、特開昭６３－２７３６５１号等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜が開発されている。これらのポリオレフィン微多孔膜は電池用セパレーターとして良好な物性を有しているが、前記の二次電池用のセパレーターとしてのより高容量化や大出力化には、必ずしも十分対応が出来ていない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、電池用セパレーターの構造、特に電極と接する膜の表面に凹凸をつけるようにした粗度及び開孔度をコントロールすることにより、電極の有効断面積の向上と電解液の保持量を改良させ、電解液リッチな層を形成せしめ、充放電時のリチウムイオンの電極間移動速度を向上させることによって電池特性を向上させることのできるポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供することである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを所定量以上含有したポリオレフィン組成物の溶液を押し出し、得られるゲル状シートを延伸、溶媒抽出によってポリオレフィン微多孔膜を得る際、特定の条件下で延伸をすることにより、微多孔膜表面を粗くし、開孔度を大きくすることができることを見いだし、本発明に想到した。

【０００８】

すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が5×10^5以上のポリオレフィンまたはそのポリオレフィン組成物からなり、表面の平滑度が５００００秒以下でかつ表面の開孔度が４０％以上あることを特徴とする。

【０００９】

また、上記にかかわる本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、重量平均分子量が5×10^5以上のポリオレフィンまたはそのポリオレフィン組成物を１０～８０重量％と、溶媒９０～２０重量％とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状成形物を形成し、前記ゲル状成形物を降温条件下で加熱延伸し、しかる後残存する溶媒を除去することを特徴とする。

【００１０】
【発明の実施の形態】
本発明を以下に詳細に説明する。本発明においてポリエチレンは、重量平均分子量が５×１０^5 以上、好ましくは１×１０^6 ～１５×１０^6 のものである。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。
【００１１】
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１×１０^6 未満の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。
【００１２】
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３００以下、好ましくは５～６０である。分子量分布が３００をこえると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。上記ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－ペンテン－１、１－ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、２段重合体、または共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン（特に高密度ポリエチレン）及びこれらの組成物等が好ましい。
【００１３】
上述したポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物からなる本発明のポリオレフィン微多孔膜は、その表面の平滑度が５００００秒以下、好ましくは４００００秒以下で、かつ表面の開孔度が４０％以上である。平滑度が５００００秒を超えると、または開孔度が４０％未満では本発明のポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池のセパレーターとして用いる場合、セパレーターの表面の凹凸が小さいために電極有効領域が小さくなり、電池特性が悪化する恐れがある。
【００１４】
ただし、本発明において、平滑度は平面板と膜の間に空気を流せば平滑度の悪いものは空気が流れ易いという原理にもとづき、有効面積１０ｃｍ^2 の平面板を１ｋｇ／ｃｍ^2 の圧力で膜に押しつけた時ほぼ３７０ｍｍＨｇの圧力差の下で１０ｍｌの空気が流れる秒数をもって平滑度としている。また、開孔度は膜表面で孔の占める割合を電子顕微鏡写真により測定した値である。
【００１５】
本発明の微多孔膜の製造方法は、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、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、ｐ－キシレン、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を用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、２５℃における粘度が３０～５００ｃＳｔ、特に５０～２００ｃＳｔであるのが好ましい。２５℃における粘度が３０ｃＳｔ未満では、押出機で溶解する場合不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方５００ｃＳｔを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。
【００１６】
加熱溶解は、ポリエチレン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、または押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には１４０～２５０℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。
【００１７】

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィンを供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点＋３０～１００℃が好ましい。例えば、ポリエチレンの場合は１６０～２３０℃、特に１７０～２００℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は１９０～２７０℃、特に１９０～２５０℃であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィンに対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【００１８】

ポリオレフィンと溶媒との配合割合は、ポリオレフィンと溶媒の合計を１００重量％として、ポリオレフィンが１０～８０重量％、好ましくは１５～７０重量％であり、溶媒が９０～２０重量％、好ましくは８５～３０重量％である。ポリオレフィンが１０重量％未満では（溶媒が９０重量％を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウエルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、ポリオレフィンが８０重量％を超えると（溶媒が２０重量％未満では）、均一な溶液の調製が困難となる。

【００１９】

なお、上記溶媒は途中にサイドフィーダー等を有する押出機を用いて、押出機の途中から溶融状態のポリオレフィンに供給する必要がある。超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンと溶媒とを同時に供給すると、粘度差が大き過ぎるために混合ができず、ポリオレフィンと押出機のスクリューとが共回りを起こし溶液を調製できない。このようにして溶融状態のポリオレフィンに溶媒を添加し、押出機中で混練することにより、均一な濃度のポリオレフィンの高濃度溶液を短時間で調製することができる。

【００２０】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィンの加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、または一旦冷却してペレット化した後、再度押出機を介して、ダイス等から押し出して成形する。ダイスとしては、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、２重円筒状のインフレーションダイスなども用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常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２～３ｍ／分である。

【００２１】

このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状組成物に成形される。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、得られるゲル状組成物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組成物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に置換接触させる方法、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、ダイス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の引き取り比で引き取ってもよい。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。

【００２２】

次に、このゲル状成形物に延伸を行う。延伸はゲル状成形物を加熱し、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。

【００２３】

延伸温度はポリエチレンの融点＋１０℃以下、好ましくはポリエチレンの結晶分散温度から結晶融点未満の範囲で行う。例えば、ポリエチレン場合は、９０～１４０℃、好ましくは１００～１３０℃の範囲である。延伸温度が１４０℃以上になると、孔がつぶれて表面開孔度が低下する。また延伸温度が９０℃以下になると、孔が小さくなって有効な孔が減少して好ましくない。さらに本発明では、延伸を降温条件下で行う必要がある。降温条件

は、シート表面温度で１～２０℃／分、好ましくは５～１５℃／分であり、延伸開始点の温度と延伸終了点の温度差が５℃以上であることが必要である。ポリエチレンの場合は、延伸開始点の温度は１１０～１４０℃であり、延伸終了点の温度は９０～１２０℃であるのが好ましい。降温条件下で延伸を行わない場合は、特に低温延伸条件では表面凹凸を形成することができるが、透過性が著しく損なわれた膜となる。また高温延伸条件下では表面開孔度の低い膜となる。従って、このようにシートを十分予熱した後、降温条件下でシート表層の延伸条件を変えることによって、容易に表面だけ凹凸があり開孔度が高く、透過性を維持した膜が製膜できる。

【００２４】

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。

【００２５】

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エチレ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。

【００２６】

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。

【００２７】

以上のようにして製造したポリエチレン微多孔膜は、空孔率が３５～９５％で平均貫通孔径が０．００１～０．５μで、かつ破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上である。また本発明のポリエチレン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に０．１～１００μであり、好ましくは２～５０μにすることができる。

【００２８】

なお、得られたポリエチレン微多孔膜は、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。

【００２９】

【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）透気度：ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して測定した。

（３）破断強度：ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠して測定した。

（４）平滑度：王研式測定機により測定。

（５）開孔度：電子顕微鏡写真により測定。

【００３０】

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１００重量部に酸化防止剤０．３７５重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物２０重量部を二軸押出機（５８ｍｍφ、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８０重量部を供給し、２００ｒｐｍで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。

【００３１】
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厚さ１．８ｍｍのゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、降温速度を５℃／分で、延伸開始時は１１５℃、延伸終了時は１１０℃になるような温度条件下で、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膜厚２５μｍのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３２】
実施例２
実施例１において、重量平均分子量が１．０×10^6の超高分子量ポリエチレンを用い、その３０重量部と流動パラフィン７０重量部を用い、ゲル状シートの厚さを１．１ｍｍにする以外は、実施例１と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３３】
実施例３
実施例２において、重量平均分子量が５．０×10^5の高分子量ポリエチレンを用い、ゲル状シートの厚さを１．２ｍｍにする以外は、実施例１と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３４】
実施例４
実施例２において、ポリエチレン組成物として、重量平均分子量が２．５×10^6の超高分子量ポリエチレン６重量部と重量平均分子量が３．５×10^5の高密度ポリエチレン２４重量部を用いる以外は、実施例２と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３５】
実施例５
実施例４において、ゲル状シートの厚さを１．２ｍｍにし、延伸時の降温条件を表１に示す様にする以外は、実施例４と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３６】
実施例６
実施例４において、ゲル状シートの厚さを２．１ｍｍにし、延伸時の降温条件を表１に示す様にする以外は、実施例４と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３７】
実施例７
実施例２において、ゲル状シートの厚さを２．３ｍｍにし、延伸時の降温条件を表１に示す様にする以外は、実施例２と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００３８】
比較例１
実施例１において、ポリエチレン組成物として、重量平均分子量が２．５×10^6の超高分子量ポリエチレン３重量部と重量平均分子量が３．５×10^5の高密度ポリエチレン１４重量部、流動パラフィン８３重量部を用い、ゲル状シートの厚さを１．６ｍｍにし、延伸条件を１１５℃の定温下で行う以外は実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００３９】
比較例２
実施例１において、ポリエチレン組成物として、重量平均分子量が２．５×10^6の超分

子量ポリエチレン３重量部と重量平均分子量が３．５×１０^{5} の高密度ポリエチレン１４重量部、流動パラフィン８３重量部を用い、ゲル状シートの厚さを１．９ｍｍにし、延伸条件を１２０℃の定温下で行う以外は実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。

【００４０】

比較例３

実施例１において、ゲル状シートの厚さを２．９ｍｍにし、延伸条件を１２０℃の定温下で行う以外は実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。

【００４１】

【表１】

【００４２】
【表２】

表　1

実施例	1	2	3	4	5	6	7
ポリエチレン 分子量（重量部） 分子量（重量部）	2.5×10^6 (20)	1.0×10^6 (30)	5.0×10^5 (30)	2.5×10^6 (6) 3.5×10^5 (24)	2.5×10^6 (6) 3.5×10^5 (24)	2.5×10^6 (6) 3.5×10^5 (24)	1.0×10^6 (30)
流動パラフィン（重量部）	80	70	70	70	70	70	70
延伸条件 開始温度（℃） 終了温度（℃） 降温速度（℃／分） 延伸倍率	 115 110 5 5×5	 115 110 5 5×5	 115 110 5 5×5	 115 110 5 5×5	 120 105 15 5×5	 120 105 15 5×5	 120 105 15 5×5
膜物性 膜厚（μm） 透気度（秒／100cc） 平滑度（秒） 引張強度（kg/cm²） ＭＤ／ＴＤ 孔径（μm） 開孔度（%）	 25 575 31500 1411/1051 0.025 50	 25 620 33500 1456/1015 0.030 50	 25 700 27000 1315/905 0.030 40	 25 550 32000 1352/1015 0.030 45	 25 502 30500 1274/954 0.030 42	 45 836 32500 1370/1010 0.030 40	 45 820 30200 1850/1270 0.030 41

表 2

比較例	1	2	3
ポリエチレン			
分子量（重量部）	2.5×10^6 (3)	2.5×10^6 (3)	2.5×10^6 (20)
分子量（重量部）	3.5×10^5 (14)	3.5×10^5 (14)	
流動パラフィン（重量部）	83	83	80
延伸条件			
開始温度（℃）	115	120	120
終了温度（℃）	115	120	120
降温速度（℃／分）	0	0	0
延伸倍率	5×5	5×5	5×5
膜物性			
膜厚（μm）	25	45	25
透気度（秒／100cc）	550	720	515
平滑度（秒）	51250	58200	52950
引張強度（kg/cm²）			
ＭＤ／ＴＤ	1120/805	1053/741	1200/830
孔径（μm）	0.030	0.035	0.030
開孔度（%）	40	35	35

表１及び２から明らかなように、降温条件下による延伸によって膜表面の平滑度及び開孔度を十分に大きくすることがわかる。

【００４３】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明の方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は、適度な平滑度及び開孔度を有し、電池用セパレーターとして高容量化に十分対応出来るものである。特に、リチウム電池用セパレーターとして有用である。

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０４－３０８６５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３３５５０（ＪＰ，Ａ）

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