

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年10月18日 (18.10.2007)

PCT

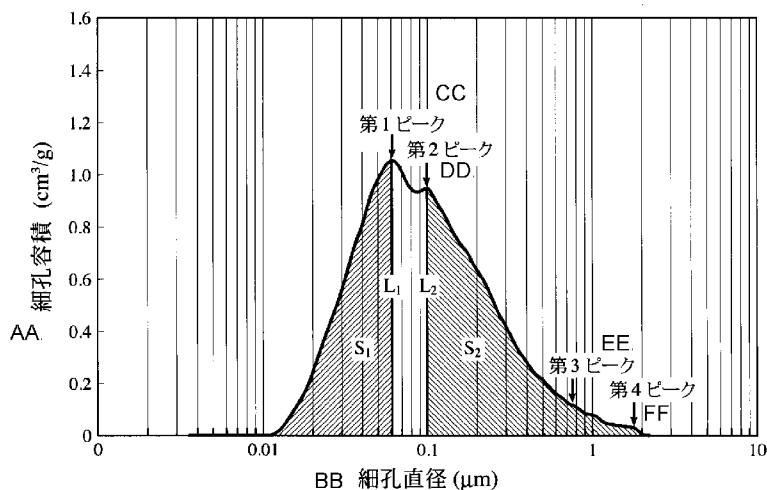
(10) 国際公開番号  
WO 2007/117006 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/32 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)  
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057859
- (22) 国際出願日: 2007年4月9日 (09.04.2007)
- (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2006-106175 2006年4月7日 (07.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088005 東京都港区港南1丁目8-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 滝田 耕太郎 (TAKITA, Kotaro) [JP/JP]; 〒3292735 栃木県那須塩原
- (74) 代理人: 高石 橋馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目6-7 神楽坂FNビル5階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: ポリオレフィン多層微多孔膜、その製造方法、電池用セパレータ及び電池



AA... PORE VOLUME (cm<sup>3</sup>/g)      DD... SECOND PEAK  
 BB... PORE DIAMETER (μm)      EE... THIRD PEAK  
 CC... FIRST PEAK                      FF... FOURTH PEAK

(57) Abstract: Disclosed is a polyolefin (PO) multilayer microporous membrane which comprises first microporous layers forming the both surface layers and a second microporous layer arranged between the surface layers. The first layers are composed of a first polyolefin (PO) containing (i) a polypropylene (PP) or (ii) a mixture of not less than 50% by mass of a PP and a polyethylene (PE) resin; and the second layer is composed of a second PO containing (i) a mixture of not more than 7% by mass of super high molecular weight PE having an Mw of not less than 1 X 10<sup>6</sup> and other PE, (ii) a PE other than the super high molecular weight PE, or (iii) a mixture of not more than 50% by mass of a PP and the mixture of (i) or the PE of (ii). The average pore size of the second layer is larger than that of the first layers.

[続葉有]



WO 2007/117006 A1



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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約: 両表面層を形成する第一の微多孔層と、両表面層間に設けられた第二の微多孔層とを有し、前記第一の層は、(i) ポリプロピレン (PP)、又は(ii) 50質量%以上のPP及びポリエチレン (PE) 系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィン (PO) からなり、前記第二の層は、(i) 7質量%以下のMwが $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量PE及びそれ以外のPEの混合物、(ii) 前記超高分子量PE以外のPE、又は(iii) 50質量%以下のPPと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のPEとの混合物を含む第二のPOからなり、前記第一の層の平均細孔径より前記第二の層の平均細孔径の方が大きいPO多層微多孔膜。

## 明 細 書

ポリオレフィン多層微多孔膜、その製造方法、電池用セパレータ及び電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、適度な透過性、機械的強度、メルトダウン特性、電解液吸収性及び電解液保持性をバランス良く有するポリオレフィン多層微多孔膜、その製造方法、かかる多層微多孔膜からなる電池用セパレータ、及びそれを具備する電池に関する。

### 背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、一次電池、及びリチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル－水素二次電池、ニッケル－カドミウム二次電池、ニッケル－亜鉛二次電池、銀－亜鉛二次電池等の二次電池に用いる電池用セパレータとして有用である。ポリオレフィン微多孔膜を、特にリチウムイオン電池用セパレータとして用いる場合、その性能は電池の特性、生産性及び安全性に深く関わる。そのためポリオレフィン微多孔膜には、適度な透過性、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。周知のように、電池、特に運転中に高温に曝される電池の安全性を改善するために、比較的低いシャットダウン温度と比較的高いメルトダウン温度とを有することが要求される。高い電池容量を得るために高い透過性が求められる。電池のアセンブリ及び組立て性を改善するために、高い機械的強度が求められる。

[0003] 一般に本質的にポリエチレンからなる微多孔膜(すなわち、ポリエチレンのみを含み、他に重要な成分を含まない微多孔膜)はメルトダウン温度が低く、またポリプロピレンのみからなる微多孔膜はシャットダウン温度が高い。そのため、電池用セパレータにはポリエチレン及びポリプロピレンを主成分とする微多孔膜が好ましい。そこで、ポリエチレン及びポリプロピレンの混合樹脂からなる微多孔膜や、ポリエチレン層及びポリプロピレン層からなる多層微多孔膜が開示されている。

[0004] 例えば日本国特許第3589778号は、ポリプロピレン多孔質膜の両面に、ポリエチレン及びポリプロピレンの混合物からなる多孔質膜を重ねた三層構造の積層多孔質膜

を開示している。この積層多孔質膜は、ポリエチレンの溶融が起こると直ちに電流を遮断できる程度まで高抵抗化する。これに電解液を含浸させ、両面に電極を配置して交流電圧を印加し、抵抗発熱により10～50℃/秒の速度で昇温した時の最高到達温度が(ポリエチレンの融点+20℃)以下である

- [0005] WO 2004/089627は、ポリエチレン及びポリプロピレンを必須成分として含み、二層以上の積層フィルムからなり、少なくとも片側の表層におけるポリプロピレン含有率が50質量%超95質量%以下であり、かつ膜全体のポリエチレン含有率が50～95質量%であるポリオレフィン微多孔膜を開示している。この微多孔膜は、透過性、高温時の膜強度及び安全性が改善されており、シャットダウン温度が低く、ショート温度が高い。
- [0006] 特開平7-216118号は、ポリエチレン及びポリプロピレンを必須成分とし、かつポリエチレンの割合が異なる二つの微多孔層を有し、ポリエチレンの割合が一方の微多孔層では0～20重量%、他方の微多孔層では21～60重量%、かつフィルム全体では2～40重量%である多孔質フィルムからなる電池用セパレータを開示している。この電池用セパレータは、シャットダウン開始温度及び機械的強度が改善されている。
- [0007] 特開平10-279718号は、ポリエチレン及びポリプロピレンを必須成分として含み、ポリエチレン及びポリプロピレンの合計を100重量%として、ポリエチレン含有率が0～20重量%のポリエチレン低含有層と、メルトインデックスが3以上のポリエチレンを0.5重量%以上含み、ポリエチレン含有率が61～100重量%のポリエチレン高含有層とを有する多層多孔質フィルムからなる電池用セパレータを開示している。この電池用セパレータは、リチウム電池が過充電状態になったときに負極に析出した金属リチウムが電解液と反応して電池温度が過昇するのを阻止することができる。
- [0008] 特開2002-321323号は、安全性及び強度に優れたポリオレフィン微多孔膜として、ポリエチレン及びポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜Aと、ポリエチレン微多孔膜Bとを積層一体化してなり、膜A/膜B/膜A又は膜B/膜A/膜Bの3層構造を有するポリオレフィン微多孔膜を開示している。
- [0009] 最近セパレータの特性について、透過性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性以外に、電解液吸収性等の電池の生産性に関わる特性

や、電解液保持性等の電池のサイクル特性に関わる特性も重視されるようになった。特にリチウムイオン二次電池の電極は、リチウムの挿入及び脱離に伴い膨張及び収縮するが、昨今の電池の高容量化に伴い、膨張率が大きくなる傾向にある。セパレータは電極膨張時に圧迫されるので、セパレータには圧迫による電解液保持量の減少が小さいことが求められている。しかし、電解液吸収性を改善するためにセパレータの孔径を大きくすると、電解液保持性が低下するという問題がある。特許第3589778号、WO 2004/089627、特開平7-216118号、特開平10-279718号及び特開2002-321323号の電池用セパレータは、いずれも電解液吸収性及び電解液保持性のいずれかが不十分であった。このように、電池用セパレータ用の微多孔膜は、透過性、機械的強度、メルトダウン特性、電解液吸収性及び電解液保持性を改善し、かつバランス良く有することが望まれる。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0010] 従って、本発明の目的は、透過性、機械的強度、メルトダウン特性、電解液吸収性及び電解液保持性のバランスに優れたポリオレフィン多層微多孔膜、その製造方法、電池用セパレータ及び電池を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

- [0011] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、(a) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンからなる第一の微多孔層と、(b) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii) 前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンからなる第二の微多孔層とを設け、(c) 前記第一の微多孔層の平均細孔径より前記第二の微多孔層の平均細孔径の方を大きくし、(d) 前記第一及び第二の微多孔層の合計厚さを100%として、前記第一の微多孔層の厚さを15~60%とすると、透過性、機械的強度、メルトダウン特性、電解液吸収性及び電解液保持性のバランスに優れたポリオレフィン多層微多孔膜が得られることを発見し、本発明に想到した。

- [0012] すなわち、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、少なくとも両表面層を形成する第一の微多孔層と、両表面層間に設けられた少なくとも一つの第二の微多孔層とを有し、前記第一の微多孔層は、(i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンからなり、前記第二の微多孔層は、(i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii) 前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンからなり、前記第一の微多孔層の平均細孔径より前記第二の微多孔層の平均細孔径の方が大きく、前記第一及び第二の微多孔層の合計厚さを100%として、前記第一の微多孔層の合計厚さが15~60%であることを特徴とする。
- [0013] 前記第一の微多孔層の平均細孔径は $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、前記第二の微多孔層の平均細孔径は $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記第一の微多孔層の平均細孔径に対する前記第二の微多孔層の平均細孔径の比は $1/1$ 超~ $10/1$ 以下であるのが好ましい。
- [0014] 水銀圧入法により測定した前記第二の微多孔層の孔径分布曲線は少なくとも二つのピークを有するのが好ましい。前記第二の微多孔層は、前記孔径分布曲線における $0.01 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の細孔径にメインピークを有する緻密構造と、 $0.08 \mu\text{m}$ 超~ $1.5 \mu\text{m}$ 以下の細孔径に少なくとも一つのサブピークを有する粗大構造とを有するのが好ましい。前記緻密領域の細孔容積と前記粗大領域の細孔容積との比は $0.5 \sim 49$ であるのが好ましい。
- [0015] ポリオレフィン多層微多孔膜は、前記第一の微多孔層が前記第二の微多孔層の両面に形成された三層構造を有するのが好ましい。
- [0016] 前記第一のポリオレフィン、ポリプロピレン、又は50質量%以上のポリプロピレン及び重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンの混合物からなるのが好ましい。前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンであるのが好ましい。
- [0017] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第一の方法は、(1) (i) ポリプロピ

レン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一のポリオレフィン溶液が少なくとも両表面層を形成し、前記第二のポリオレフィン溶液が両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を同時に1つのダイより押し出し、(4) 得られた押し出し成形体を冷却してゲル状積層シートとし、(5) 前記ゲル状積層シートを延伸し、(6) 前記ゲル状積層シートから前記成膜用溶剤を除去し、(7) 得られた積層微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸することを特徴とする。

[0018] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第二の方法は、(1) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一のポリオレフィン溶液が少なくとも両表面層を形成し、前記第二のポリオレフィン溶液が両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を別個のダイより押し出した直後に積層し、(4) 得られた積層体を冷却してゲル状積層シートとし、(5) 前記ゲル状積層シートを延伸し、(6) 前記ゲル状積層シートから前記成膜用溶剤を除去し、(7) 得られた積層微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸することを特徴とする。

[0019] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第三の方法は、(1) (i) ポリプロピ

レン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を個別にダイより押し出し、(4) 得られた各押し出し成形体を冷却して第一及び第二のゲル状シートを形成し、(5) 各ゲル状シートを延伸し、(6) 延伸した第一のゲル状シートが少なくとも両表面層を形成し、延伸した第二のゲル状シートが両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二の延伸ゲル状シートを積層し、(7) 得られた積層ゲル状シートから前記成膜用溶剤を除去し、(8) 得られた積層微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸することを特徴とする。

[0020] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第四の方法は、(1) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を個別にダイより押し出し、(4) 得られた各押し出し成形体を冷却して第一及び第二のゲル状シートを形成し、(5) 各ゲル状シートを延伸し、(6) 延伸した各ゲル状シートから前記成膜用溶剤を除去して第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を形成し、(7) 少なくとも第二のポリオレフィン微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸し、(8) 前記第一のポリオレフィン微多孔膜が少なくとも両表面層を形成し、延伸した前記第二のポリオレフィン微多孔膜が両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を積層することを特徴とする。

[0021] 本発明の電池用セパレータは上記ポリオレフィン多層微多孔膜からなることを特徴とする。

[0022] 本発明の電池は上記ポリオレフィン多層微多孔膜からなる電池用セパレータを具備することを特徴とする。

### 発明の効果

[0023] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、適度な透過性、機械的強度、メルトダウン特性、電解液吸収性及び電解液保持性をバランス良く有する。このような特徴を有する本発明のポリオレフィン多層微多孔膜を電池用セパレータとして用いると、安全性、耐熱性、保存特性及び生産性に優れた電池が得られる。

### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]典型的な孔径分布曲線を示すグラフである。

[図2]メルトダウン温度の測定方法を示す概略図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0025] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、第一のポリオレフィン(ポリプロピレン又はポリプロピレン+ポリエチレン系樹脂)からなる第一の微多孔層と、第二のポリオレフィン[(i) 7質量%以下のMwが $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン+それ以外のポリエチレン、(ii) 前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、(iii) 50質量%以下のポリプロピレン+上記(i)の混合物、又は(iv) 50質量%以下のポリプロピレン+上記(ii)のポリエチレン]からなる第二の微多孔層とを少なくとも有する。ポリオレフィン多層微多孔膜は、三層以上の構造である場合、第一の微多孔層を両表層に有し、両表層間に少なくとも1つの第二の微多孔層を有する。両表層の組成は同じでも異なっても良いが、同じであるのが好ましい。

[0026] [1] ポリオレフィン多層微多孔膜の組成

(A) 第一のポリオレフィン

第一のポリオレフィンは、(1) ポリプロピレン、又は(2) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物からなる。

[0027] (1) ポリプロピレン

ポリプロピレンは単独重合体及び他のオレフィンとの共重合体のいずれでも良いが

、単独重合体が好ましい。共重合体はランダム及びブロック共重合体のいずれでも良い。プロピレン以外のオレフィンとしては、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等のジオレフィン等が挙げられる。プロピレン共重合体中の他のオレフィンの割合は、耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等の物性を損なわない範囲であれば良く、具体的には10モル%未満であるのが好ましい。

[0028] ポリプロピレンの重量平均分子量(Mw)は $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ が好ましく、 $3 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ がより好ましい。ポリプロピレンの分子量分布(Mw/Mn)は1.01~100であるのが好ましく、1.1~50であるのがより好ましい。

[0029] (2) ポリプロピレンとポリエチレン系樹脂の混合物

ポリプロピレンの含有量は、混合物を100質量%として、50質量%以上である。ポリプロピレンの割合が50質量%未満であると、多層微多孔膜のメルトダウン特性及び電解液保持性が低い。ポリプロピレンの割合は70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0030] ポリエチレン系樹脂は、(a) 超高分子量ポリエチレン、(b) 超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(c) 超高分子量ポリエチレンとそれ以外のポリエチレンとの混合物(ポリエチレン組成物)である。

[0031] (a) 超高分子量ポリエチレン

超高分子量ポリエチレンは $1 \times 10^6$ 以上のMwを有する。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 $\alpha$ -オレフィンを少量含有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体でもよい。エチレン以外の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル及びスチレンが好ましい。エチレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量は5 mol%以下が好ましい。超高分子量ポリエチレンのMwは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ が好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ がより好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ が特に好ましい。

[0032] (b) 超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン

超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエ

チレン、分岐状低密度ポリエチレン及び鎖状低密度ポリエチレンが好ましく、そのMwは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるのが好ましい。より好ましい他のポリエチレンは高密度ポリエチレンであり、そのMwは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ が好ましく、 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ がより好ましい。超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の他の $\alpha$ -オレフィンを少量含有する共重合体でも良い。エチレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量は5mol%以下が好ましい。このような共重合体としてシングルサイト触媒により製造されたものが好ましい。

[0033] (c) ポリエチレン組成物

ポリエチレン組成物は、上記超高分子量ポリエチレンと、上記他のポリエチレンとの混合物である。超高分子量ポリエチレンの含有量は、特に制限されない。ポリエチレン組成物の分子量分布[重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)]は、用途に応じて調整するのが好ましい。

[0034] (d) 分子量分布Mw/Mn

Mw/Mnは分子量分布の尺度であり、この値が大きいほど分子量分布の幅は大きい。ポリエチレン系樹脂のMw/Mnは限定的でないが、5~300が好ましく、5~100がより好ましく、5~30が特に好ましい。Mw/Mnが5未満だと高分子量成分が多過ぎて溶融押出が困難であり、またMw/Mnが300超だと低分子量成分が多過ぎて微多孔膜の強度低下を招く。ポリエチレン(単独重合体又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体)のMw/Mnは、多段重合により適宜調整することができる。多段重合法としては、一段目で高分子量ポリマー成分を生成し、二段目で低分子量ポリマー成分を生成する二段重合が好ましい。ポリエチレン組成物の場合、Mw/Mnが大きいほど超高分子量ポリエチレンとそれ以外のポリエチレンとのMwの差が大きく、またその逆も真である。ポリエチレン組成物のMw/Mnは、各成分の分子量及び混合割合により適宜調整することができる。

[0035] (B) 第二のポリオレフィン

第二のポリオレフィンは、(i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物(ポリエチレン組成物)、(ii) 前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリブ

ロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物からなる。

[0036] (1) 超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン

超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは上記と同じでよく、高密度ポリエチレンが好ましい。

[0037] (2) ポリエチレン組成物

ポリエチレン組成物は、超高分子量ポリエチレンの含有量が7質量%以下である以外第一のポリオレフィン用の混合物(ポリエチレン組成物)と同じでよい。超高分子量ポリエチレンの割合を7質量%超とすると、後述するハイブリッド構造が形成されない。

[0038] 上記(1)のポリエチレン及び上記(2)のポリエチレン組成物の $M_w/M_n$ は上記と同じでよい。

[0039] (3) ポリプロピレン

ポリプロピレンの含有量は、第二のポリオレフィンを100質量%として、50質量%以下である。ポリプロピレンの割合が50質量%超であると、電解液吸収性が低い。ポリプロピレンの割合は30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が特に好ましい。

[0040] (C) その他の成分

ポリオレフィンは、上記以外の成分として、微多孔膜の性能を損なわない範囲で、上記ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン以外のポリオレフィン、及び融点又はガラス転移温度( $T_g$ )が170°C以上の耐熱性樹脂を含有しても良い。

[0041] (1) その他のポリオレフィン

上記ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン以外のポリオレフィンとしては、(a)  $M_w$ が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、並びに(b)  $M_w$ が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のポリエチレンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンは単独重合体のみならず、他の $\alpha$ -オレフィンを含

有する共重合体でもよい。

[0042] (2) 耐熱性樹脂

耐熱性樹脂としては、融点が170°C以上の結晶性樹脂(部分的に結晶性でも良い)、及びT<sub>g</sub>が170°C以上の非晶質樹脂が好ましい。融点及びT<sub>g</sub>はJIS K7121に従って示差走査熱量測定(DSC)により求める。耐熱性樹脂の具体例としては、ポリエステル[例えばポリブチレンテレフタレート(融点:約160~230°C)、ポリエチレンテレフタレート(融点:約250~270°C)等]、フッ素樹脂、ポリアミド(融点:215~265°C)、ポリアリレンスルフィド、ポリイミド(T<sub>g</sub>:280°C以上)、ポリアミドイミド(T<sub>g</sub>:280°C)、ポリエーテルサルフォン(T<sub>g</sub>:223°C)、ポリエーテルエーテルケトン(融点:334°C)、ポリカーボネート(融点:220~240°C)、セルロースアセテート(融点:220°C)、セルローストリアセテート(融点:300°C)、ポリスルホン(T<sub>g</sub>:190°C)、ポリエーテルイミド(融点:216°C)等が挙げられる。

[0043] [2] ポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法

(A) 第一の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第一の方法は、(1) 第一のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一及び第二のポリオレフィン溶液を1つのダイより同時に押出し、(4) 得られた押出し成形体を冷却してゲル状積層シートを形成し、(5) ゲル状積層シートを延伸し、(6) ゲル状積層シートから成膜用溶剤を除去し、(7) 得られた積層微多孔膜を乾燥し、(8) 積層微多孔膜を延伸する工程を有する。工程(8)の後、必要に応じて、熱処理工程(9)、電離放射による架橋処理工程(10)、親水化処理工程(11)等を行っても良い。

[0044] (1) 第一ポリオレフィン溶液の調製

第一のポリオレフィンに成膜用溶剤を溶融混練し、第一のポリオレフィン溶液を調製する。ポリオレフィン溶液に必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材、孔形成剤(例えば微粉珪酸)等の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加しても良い。

[0045] 成膜用溶剤は室温で液体であるのが好ましい。液体溶剤を用いることにより比較的

高倍率の延伸が可能となる。液体溶剤としては、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、及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は、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。また熔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の代わりに、又は液体溶剤とともに用いてもよい。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、延伸むら等が発生する恐れがある。

[0046] 液体溶剤の粘度は25℃において30～500 cStであるのが好ましく、30～200 cStであるのがより好ましい。25℃における粘度が30 cSt未満では発泡し易く、混練が困難である。一方500 cSt超では液体溶剤の除去が困難である。

[0047] 第一のポリオレフィン溶液の均一な熔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するために二軸押出機中で行うのが好ましい。成膜用溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に二軸押出機の途中から添加してもよいが、後者が好ましい。

[0048] 第一のポリオレフィン溶液の熔融混練温度は、ポリプロピレンの融点 $T_{m1}$ ～ $T_{m1} + 80$ ℃とするのが好ましい。融点は、JIS K7121に基づき示差走査熱量測定(DSC)により求める。具体的には、ポリプロピレンの融点 $T_{m1}$ は約155～175℃であるので、熔融混練温度は160～250℃であるのが好ましく、170～240℃であるのがより好ましい。

[0049] 二軸押出機のスクリュの長さ(L)と直径(D)の比(L/D)は20～100の範囲が好ましく、35～70の範囲がより好ましい。L/Dを20未満にすると、熔融混練が不十分となる。L/Dを100超にすると、ポリオレフィン溶液の滞留時間が増大し過ぎる。二軸押出機のシリンダ内径は40～100 mmであるのが好ましい。

[0050] 第一のポリオレフィン溶液の濃度は10～75質量%であり、好ましくは20～70質量%である。濃度を10質量%未満にすると、生産性が低下するだけでなく、押出しの際にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、ゲル状積層成形体の成形性及び自己支持性が低下する。一方、濃度が75質量%を超えるとゲル状積層成形体の成形

性が低下する。

[0051] (2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

第二のポリオレフィンに成膜用溶剤を溶融混練し、第二のポリオレフィン溶液を調製する。以下に説明する条件以外、第一のポリオレフィン溶液の調製の場合と同じで良いので、説明を省略する。第二のポリオレフィン溶液に用いる成膜用溶剤は、第一のポリオレフィン溶液に用いる成膜用溶剤と同じでもよいし、異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

[0052] 第二のポリオレフィン溶液の溶融混練温度は、第二のポリオレフィンが含むポリエチレン系樹脂(超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン又はポリエチレン組成物)の融点 $T_{m_2} + 10^{\circ}\text{C} \sim T_{m_2} + 120^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。具体的には、超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン及びポリエチレン組成物は約 $130 \sim 140^{\circ}\text{C}$ の融点を有するので、溶融混練温度は $140 \sim 250^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $170 \sim 240^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。

[0053] 良好なハイブリッド構造を得るために、第二のポリオレフィン溶液の濃度は $25 \sim 50$ 質量%とするのが好ましく、 $25 \sim 45$ 質量%とするのがより好ましい。

[0054] (3) 押出

第一及び第二のポリオレフィン溶液をそれぞれ押出機から1つのダイに送給し、そこで両溶液を層状に組合せ、シート状に押し出す。三層以上の構造を有する多層微多孔膜を製造する場合、第一のポリオレフィン溶液が少なくとも両表面層を形成し、第二のポリオレフィン溶液が両表面層間の少なくとも一層を形成するように両溶液を層状に組合せ、シート状に押し出す。

[0055] 押出方法はフラットダイ法及びインフレーション法のいずれでもよい。いずれの方法でも、溶液を別々のマニホールドに供給して多層用ダイのリップ入口で層状に積層する方法(多数マニホールド法)、又は溶液を予め層状の流れにしてダイに供給する方法(ブロック法)を用いることができる。多数マニホールド法及びブロック法自体は公知であるので、それらの詳細な説明は省略する。多層用フラットダイのギャップは $0.1 \sim 5\text{mm}$ であるのが好ましい。押し出し温度は $140 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 好ましく、押し出し速度は $0.2 \sim 15 \text{ m/分}$ が好ましい。第一及び第二のポリオレフィン溶液の各押し出量を調節すること

により、第一及び第二の微多孔層の膜厚比を調節することができる。

[0056] (4) ゲル状積層シートの形成工程

得られた積層押し成形体を冷却することによりゲル状積層シートを形成する。冷却は少なくともゲル化温度まで $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の速度で行うのが好ましい。冷却は $25^{\circ}\text{C}$ 以下まで行うのが好ましい。冷却により、成膜用溶剤によって分離された第一及び第二のポリオレフィンのマイクロ相を固定化することができる。一般に冷却速度を遅くすると擬似細胞単位が大きくなり、ゲル状積層シートの高次構造が粗くなるが、冷却速度を速くすると密な細胞単位となる。冷却速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満にすると結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状積層シートとなりにくい。冷却方法としては冷風、冷却水等の冷媒に接触させる方法、冷却ロールに接触させる方法等を用いることができる。

[0057] (5) ゲル状積層シートの延伸

ゲル状積層シートを少なくとも一軸方向に延伸する。ゲル状積層シートは成膜用溶剤を含むので、均一に延伸できる。ゲル状積層シートは、加熱後、テンター法、ロール法、インフレーション法、又はこれらの組合せにより所定の倍率に延伸するのが好ましい。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。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸及び多段延伸(例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ)のいずれでもよいが、同時二軸延伸が好ましい。

[0058] 延伸倍率は、一軸延伸の場合、2倍以上が好ましく、3~30倍がより好ましい。二軸延伸ではいずれの方向でも3倍以上が好ましい(面積倍率で9倍以上が好ましく、16倍以上がより好ましく、25倍以上が特に好ましい)。面積倍率を9倍以上とすることにより突刺強度が向上する。面積倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

[0059] 良好なハイブリッド構造を得るために、延伸温度は、第二のポリオレフィンを含む上記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン又はポリエチレン組成物の結晶分散温度 $T_{cd_2} \sim T_{cd_2} + 25^{\circ}\text{C}$ の範囲内が好ましく、 $T_{cd_2} + 10^{\circ}\text{C} \sim T_{cd_2} + 25^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $T_{cd_2} + 15^{\circ}\text{C} \sim T_{cd_2} + 25^{\circ}\text{C}$ の範囲内が特に好ましい。延伸温度が結晶分散温度 $T_{cd_2}$ 未満ではポリエチレン系樹脂の軟化が不十分で、延伸により破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。

[0060] 結晶分散温度はASTM D4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求める。超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン及びポリエチレン組成物は約90～100°Cの結晶分散温度を有するので、延伸温度を90～125°Cにし、好ましくは100～125°Cにし、より好ましくは105～125°Cにする。

[0061] 上記延伸によりポリエチレン及びポリプロピレンのラメラ間に開裂が起こり、ポリエチレン相及びポリプロピレン相が微細化し、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である。

[0062] 所望の物性に応じて、膜厚方向に温度分布を設けて延伸してもよく、これにより一層機械的強度に優れた多層微多孔膜が得られる。その方法の詳細は日本国特許第3347854号に記載されている。

[0063] (6) 成膜用溶剤の除去

成膜用溶剤の除去(洗浄)に洗浄溶媒を用いる。第一及び第二のポリオレフィン相は成膜用溶剤相と分離しているので、成膜用溶剤を除去すると、微細な三次元網目構造を形成するフィブリルからなり、三次元的に不規則に連通する孔(空隙)を有する微多孔膜が得られる。適当な洗浄溶媒としては、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、 $C_6F_{14}$ 、 $C_7F_{16}$ 等の鎖状フルオロカーボン、 $C_5H_3F_7$ 等の環状 hidroフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等の hidroフルオロエーテル、 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等のパーフルオロエーテル等の易揮発性溶媒が挙げられる。

[0064] ゲル状積層シートの洗浄は、洗浄溶媒に浸漬する方法、洗浄溶媒をシャワーする方法、又はこれらの組合せにより行うことができる。洗浄溶媒は、膜100質量部に対し、300～30,000質量部使用するのが好ましい。洗浄温度は15～30°Cでよく、必要に応じて加熱洗浄すればよい。加熱洗浄の温度は80°C以下であるのが好ましい。洗浄溶媒による洗浄は、液体溶剤の残留量が当初の添加量の1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

[0065] (7) 乾燥

成膜用溶剤を除去した積層微多孔膜を、加熱乾燥法又は風乾法により乾燥する。乾燥温度は $T_{cd_2}$ 以下が好ましく、特に $T_{cd_2}$ より $5^{\circ}\text{C}$ 以上低いのが好ましい。乾燥は、積層微多孔膜を100質量% (乾燥重量)として、残存洗浄溶媒が5質量%以下になるまで行うのが好ましく、3質量%以下になるまで行うのがより好ましい。乾燥が不十分であると、後段の積層微多孔膜の延伸工程及び熱処理工程を行ったときに積層微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化する。

[0066] (8) 積層微多孔膜の延伸

乾燥後の積層微多孔膜を、少なくとも一軸方向に延伸(再延伸)する。積層微多孔膜の延伸は、加熱しながら上記と同様にテンター法等により行うことができる。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸及び逐次延伸のいずれでもよいが、同時二軸延伸が好ましい。なお再延伸は通常延伸ゲル状積層シートから得られた長尺シート状の積層微多孔膜に対して行うので、再延伸におけるMD方向及びTD方向とゲル状積層シートの延伸におけるMD方向及びTD方向とは一致する。これは他の製造方法例でも同じである。

[0067] 延伸温度は $T_{m_2}$ 以下にするのが好ましく、 $T_{cd_2} \sim T_{m_2}$ の範囲内にするのがより好ましい。延伸温度が $T_{m_2}$ を超えると熔融粘度が低くなり、うまく延伸することができなくなり、透過性が悪化する。一方延伸温度が $T_{cd_2}$ 未満では第一及び第二のポリオレフィンの軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、均一に延伸できない。具体的には、延伸温度を $90 \sim 135^{\circ}\text{C}$ にし、好ましくは $95 \sim 130^{\circ}\text{C}$ にする。

[0068] 積層微多孔膜の延伸の一軸方向への倍率は $1.1 \sim 1.8$ 倍にするのが好ましい。一軸延伸の場合、長手方向又は横手方向に $1.1 \sim 1.8$ 倍にする。二軸延伸の場合、長手方向及び横手方向に各々 $1.1 \sim 1.8$ 倍とし、長手方向と横手方向で互いに同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

[0069] 積層微多孔膜を $1.1 \sim 1.8$ 倍に延伸することにより、第二のポリオレフィンからなる層が、ハイブリッド構造となり、平均細孔径が大きくなる。第一のポリオレフィンからなる層は、ポリプロピレンの割合が50質量%以上であるので、 $1.1 \sim 1.8$ 倍に延伸しても、第二のポリオレフィンからなる層より、平均細孔径が大きくなる。

[0070] 積層微多孔膜の延伸倍率を1.1倍未満とすると、第二の微多孔層に、ハイブリッド構

造が形成されず、透過性、電解液吸収性及び電解液保持性が低下する。一方延伸倍率を1.8倍超とすると、フィブリルが細くなり過ぎ、しかも耐熱収縮性及び電解液保持性が低下する。延伸倍率は1.2～1.6倍にするのがより好ましい。

[0071] (9) 熱処理

乾燥後の積層微多孔膜を熱処理するのが好ましい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラが均一化される。熱処理方法としては、熱固定処理及び／又は熱緩和処理を用いることができる。熱固定処理は、テンター方式又はロール方式により行うのが好ましい。熱固定処理温度は $T_{cd_2} \sim T_{m_2}$ の範囲内が好ましく、積層微多孔膜の延伸温度(再延伸)  $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内がより好ましく、積層微多孔膜の延伸温度  $\pm 3^\circ\text{C}$ の範囲内が特に好ましい。

[0072] 熱緩和処理は積層微多孔膜に応力をかけずに加熱する処理で、例えばベルトコンベア又はエアフローティング方式により加熱炉内を移動させることにより行うことができる。また熱固定処理後テンターを緩めて、そのまま熱緩和処理を施しても良い。熱緩和処理は $T_{m_2}$ 以下の温度、好ましくは $60^\circ\text{C} \sim (T_{m_2} - 5^\circ\text{C})$ の温度範囲内で行う。以上のような熱緩和処理により、透過性の良好な高強度の積層微多孔膜が得られる。

[0073] (10) 架橋処理

積層微多孔膜に対して、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施してもよい。電子線の照射の場合、 $0.1 \sim 100$  Mradの電子線量が好ましく、 $100 \sim 300$  kVの加速電圧が好ましい。架橋処理により積層微多孔膜のメルトダウン温度が上昇する。

[0074] (11) 親水化処理

積層微多孔膜に親水化処理を施してもよい。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。

[0075] 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及び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積層微多孔膜を浸漬するか、積

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。

[0076] (B) 第二の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第二の方法は、(1) 第一のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一及び第二のポリオレフィン溶液を別個のダイより押出した直後に積層し、(4) 得られた積層層体を冷却してゲル状積層シートを形成し、(5) ゲル状積層シートを延伸し、(6) ゲル状積層シートから成膜用溶剤を除去し、(7) 得られた積層微多孔膜を乾燥し、(8) 積層微多孔膜を延伸する工程を有する。工程(8)の後、必要に応じて、熱処理工程(9)、電離放射による架橋処理工程(10)、親水化処理工程(11)等を行っても良い。

[0077] 第二の方法は工程(3) 以外第一の方法と同じであるので、工程(3)のみ説明する。複数の押出機の各々に接続した近接するダイから第一及び第二のポリオレフィン溶液をシート状に押出し、各溶液の温度が高い(例えば100℃以上)うちに直ちに積層する。これ以外の条件は第一の方法と同じで良い。

[0078] (C) 第三の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第三の方法は、(1) 第一のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一のポリオレフィン溶液を一つのダイより押し出して第一の押し出し成形体を調製し、(4) 第二のポリオレフィン溶液を別のダイより押し出して第二の押し出し成形体を調製し、(5) 得られた第一及び第二の押し出し成形体を冷却して第一及び第二のゲル状シートを形成し、(6) 第一及び第二のゲル状シートをそれぞれ延伸し、(7) 延伸した第一及び第二のゲル状シートを積層し、(8) 得られたゲル状積層シートから成膜用溶剤を除去し、(9) 得られた積層微多孔膜を乾燥し、(10) 積層微多孔膜を延伸する工程を有する。工程(7)と(8)の間に、必要に応じて、ゲル状積層シートの延伸工程(11)を行ってもよい。工程(10)の後、必要に応じて、熱処理工程(12)、電離放射による架橋処理工程(13)、親水化処理工程(14)等を行っても良い。

[0079] 工程(1) 及び(2) は第一の方法と同じでよく、工程(3) 及び(4) は第一及び第二のポ

リオレフィン溶液を個別にダイより押し出す以外第一の方法と同じでよく、工程(5)は個別のゲル状シートを形成する以外第一の方法と同じでよく、工程(6)は個別のゲル状シートを延伸する以外第一の方法と同じでよく、工程(8)~(10)は第一の方法と同じでよい。工程(11)~(14)は上記と同じでよい。ただし延伸工程(6)において、第一のゲル状シートの延伸温度は $T_{m1}$ 以下が好ましく、第一のポリエチレン系樹脂の結晶分散温度 $T_{cd1}$ 以上~ $T_{m1}$ 未満がより好ましい。ポリプロピレンの結晶分散温度は約100~110°Cである。

[0080] 延伸した第一及び第二のゲル状シートを積層する工程(7)について以下詳細に説明する。三層以上の構造を有する多層微多孔膜を製造する場合、延伸した第一のゲル状シートが少なくとも両表面層を形成し、延伸した第二のゲル状シートが両表面間の少なくとも一層を形成するように、延伸ゲル状シートを積層する。積層方法は特に限定されないが、熱積層法が好ましい。熱積層法としては、ヒートシール法、インパルスシール法、超音波積層法等が挙げられるが、ヒートシール法が好ましい。ヒートシール法としては熱ロールを用いたものが好ましい。熱ロール法では、一對の加熱ロール間に第一及び第二のゲル状シートを通す。特性を低下させずにゲル状シートを十分に接着するため、ヒートシール温度は好ましくは90~135°C、より好ましくは90~115°Cであり、ヒートシール圧力は好ましくは0.01~50 MPaである。第一及び第二のゲル状シートの厚さを調節することにより、第一及び第二の微多孔層の層厚比を調節することができる。また多段の加熱ロール間を通すことにより、積層しながら延伸しても良い。

[0081] (D) 第四の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第四の方法は、(1) 第一のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一のポリオレフィン溶液を一つのダイより押し出し、(4) 第二のポリオレフィン溶液を別のダイより押し出し、(5) 得られた各押し出し成形体を冷却して第一及び第二のゲル状シートを形成し、(6) 第一及び第二のゲル状シートをそれぞれ延伸し、(7) 延伸した各ゲル状シートから成膜用溶剤を除去し、(8) 得られた第一及び第二のポリオレフィン微多

孔膜を乾燥し、(9) 少なくとも第二のポリオレフィン微多孔膜を延伸し、(10) 第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を積層する工程を有する。工程(8)と(9)の間に、必要に応じて、熱処理工程(11)を行っても良い。また工程(10)の後、必要に応じて、積層微多孔膜の延伸工程(12)、熱処理工程(13)、電離放射による架橋処理工程(14)、親水化処理工程(15)等を行っても良い。

[0082] 工程(1) 及び(2) は第一の方法と同じでよく、工程(3) 及び(4) は第一及び第二のポリオレフィン溶液を個別にダイより押し出す以外第一の方法と同じでよく、工程(5) は個別のゲル状シートを形成する以外第一の方法と同じでよく、工程(6) は第三の方法と同じでよく、工程(7) は個別のゲル状シートから成膜用溶剤を除去する以外第一の方法と同じでよく、工程(8) は個別の微多孔膜を乾燥する以外第一の方法と同じでよい。工程(12)～(15) は上記と同じでよい。

[0083] 工程(9) では、少なくとも第二のポリオレフィン微多孔膜を延伸する。延伸温度は $T_{m_2}$ 以下が好ましく、 $T_{cd_2} \sim T_{m_2}$ がより好ましい。第一のポリオレフィン微多孔膜を延伸してもよい。延伸温度は $T_{m_1}$ 以下が好ましく、 $T_{cd_1} \sim T_{m_1}$ がより好ましい。第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜のいずれを延伸する場合でも、延伸倍率自体は第一の方法と同じでよい。

[0084] 工程(10) において、三層以上の構造を有する多層微多孔膜を製造する場合、第一のポリオレフィン微多孔膜が少なくとも両表面層を形成し、延伸した第二のポリオレフィン微多孔膜が両表層間の少なくとも一層を形成するように、第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を積層する。積層方法は熱積層法が好ましく、特にヒートシール法が好ましい。ヒートシール温度は好ましくは $90 \sim 135^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $90 \sim 115^\circ\text{C}$ である。ヒートシール圧力は好ましくは $0.01 \sim 50 \text{ MPa}$ である。また多段の加熱ロール間を通すことにより、積層しながら延伸しても良い。

[0085] 熱処理工程(11) において、第一の微多孔膜の熱固定温度は $T_{m_1}$ 以下が好ましく、 $T_{cd_1} \sim (T_{m_1} - 10^\circ\text{C})$ がより好ましい。第一の微多孔膜の熱緩和温度は $T_{m_1}$ 以下が好ましく、 $60^\circ\text{C} \sim (T_{m_1} - 5^\circ\text{C})$ がより好ましい。第二の微多孔膜の熱固定温度は $T_{cd_2} \sim T_{m_2}$ が好ましく、延伸温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ がより好ましく、延伸温度 $\pm 3^\circ\text{C}$ が特に好ましい。第二の微多孔膜の熱緩和処理温度は $T_{m_2}$ 以下が好ましく、 $60^\circ\text{C} \sim (T_{m_2} - 5^\circ\text{C})$ がより好まし

い。

[0086] [3] ポリオレフィン多層微多孔膜の構造及び物性

(A) 第一の微多孔層

(1) 平均細孔径

第一の微多孔層の平均細孔径は $0.005\sim 0.1\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.01\sim 0.05\ \mu\text{m}$ である。

[0087] (2) 層数

多層微多孔膜が三層以上の構造を有する場合、第一の微多孔層は少なくとも両表面層にあればよい。多層微多孔膜を四層以上の構造とする場合、必要に応じて、第一の微多孔層を三層以上設けてもよい。例えば両表面層間に両表面層と成分の異なる第一の微多孔層を設けてもよい。

[0088] (3) 第一の微多孔層の作用

両表面層を第一の微多孔層により形成すると、高い機械的強度、メルトダウン特性及び電解液保持性を示すポリオレフィン多層微多孔膜が得られる。

[0089] (B) 第二の微多孔層

(1) 平均細孔径

第二の微多孔層の平均細孔径は $0.02\sim 0.5\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.02\sim 0.1\ \mu\text{m}$ である。

[0090] (2) 構造

第二の微多孔層は、図1に示すように、水銀圧入法により求めた孔径分布曲線が少なくとも二つのピーク(メインピーク及び少なくとも一つのサブピーク)を有するハイブリッド構造を有する。メインピークは $0.01\sim 0.08\ \mu\text{m}$ の孔径範囲内にあり、サブピークは $0.08\ \mu\text{m}$ 超 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の孔径範囲内にあるのが好ましい。メインピークは緻密領域を示し、サブピークは粗大領域を示す。第二の微多孔層は、粗大領域の存在により、第一の微多孔層に比べて平均細孔径が大きい。ハイブリッド構造は第二のポリエチレン系樹脂に由来する。超高分子量ポリエチレンの割合を7質量%超とすると、ハイブリッド構造が形成されず、電解液吸収性が低下する。

[0091] 第二の微多孔層の好ましい例では、緻密領域は約 $0.04\sim 0.07\ \mu\text{m}$ の範囲にメイン

ピーク(第一ピーク)を有し、粗大領域は少なくとも約 $0.1\sim 0.11\ \mu\text{m}$ の範囲内に第二ピーク、約 $0.7\ \mu\text{m}$ に第三ピーク、及び約 $1\sim 1.1\ \mu\text{m}$ の範囲内に第四ピークを有する。ただしサブピークは必ずしも第三及び第四のピークを有さなくてもよい。図1は孔径分布曲線の実測例を示す。この例では、約 $0.06\ \mu\text{m}$ 、約 $0.1\ \mu\text{m}$ 、約 $0.7\ \mu\text{m}$ 及び約 $1.1\ \mu\text{m}$ にそれぞれ第一～第四ピークを有する。

[0092] 緻密領域と粗大領域との細孔容積の比は、図1に示す $S_1$ 及び $S_2$ から求める。第一ピークの頂点を通る垂線 $L_1$ より小径側のハッチング部分の面積 $S_1$ は緻密領域の細孔容積に対応し、第二ピークの頂点を通る垂線 $L_2$ より大径側のハッチング部分の面積 $S_2$ は粗大領域の細孔容積に対応する。緻密領域の細孔容積と粗大領域の細孔容積との比 $S_1/S_2$ は $0.5\sim 49$ であるのが好ましく、 $0.6\sim 10$ であるのがより好ましく、 $0.7\sim 2$ であるのが特に好ましい。

[0093] 限定的ではないが、第二の微多孔層における緻密領域及び粗大領域は長手方向及び横手方向のいずれの断面においても不規則に入り組み、ハイブリッド構造となっている。ハイブリッド構造は透過型電子顕微鏡(TEM)等により観察することができる。

[0094] (3) 層数

多層微多孔膜が三層以上の構造を有する場合、第二の微多孔層は少なくとも一層設けられていればよい。多層微多孔膜を四層以上の構造とする場合、必要に応じて、第二の微多孔層を多層にしてもよい。複数の第二の微多孔層は異なる組成を有しても良い。

[0095] (4) 第二の微多孔層の作用

第二の微多孔層は、第一の微多孔層より大きな平均細孔径を有する。そのため両表層間に、少なくとも一層の第二の微多孔層が介在すると、透過性及び電解液吸収性が良好なポリオレフィン多層微多孔膜が得られる。

[0096] (C) 平均細孔径の比

第一の微多孔層の平均細孔径に対する第二の微多孔層の平均細孔径の比は、 $1/1$ 超 $\sim 10/1$ 以下であるのが好ましく、 $1.5/1\sim 5/1$ であるのがより好ましい。

[0097] (D) 第一及び第二の微多孔層の配置及び割合

ポリオレフィン多層微多孔膜の第一及び第二の微多孔層の配置は、(i) 第一の微多

孔層／第二の微多孔層の二層構造の場合と、(ii) 両表面層に第一の微多孔層が設けられ、両表層間に少なくとも一つの第二の微多孔層が設けられた三層以上の構造の場合とに大別される。上記のように、三層以上の構造を有する多層微多孔膜の場合、両表層間には、少なくとも一つの第二の微多孔層が設けられている限り、他に第一及び第二の微多孔層の一方又は両方が設けられていてもよい。両表層間に複数の微多孔層を設ける場合、両表層間の微多孔層の配置は特に制限されない。限定的ではないが、ポリオレフィン多層微多孔膜は、第一の微多孔層／第二の微多孔層／第一の微多孔層の三層構成が好ましい。

[0098] 二層構造の場合及び三層以上の構造の場合のいずれにおいても、第一の微多孔層の厚さ(三層以上の構造の場合、第一の微多孔層の合計厚さ)の割合は、第一及び第二の微多孔層の合計厚さを100%として、15~60%である。この割合が15%未満だと、メルトダウン特性が低い。一方60%超だと、透過性、電解液吸収性及び電解液保持性が低い。この割合は、15~50%が好ましい。三層構成の場合、第一の微多孔層／第二の微多孔層／第一の微多孔層の層厚比は0.08/0.84/0.08~0.3/0.4/0.3であるのが好ましく、0.1/0.8/0.1~0.25/0.5/0.25であるのがより好ましい。

[0099] (E) 物性

上記ポリオレフィン多層微多孔膜は以下の物性を有する。

[0100] (1) 20~400秒/100 cm<sup>3</sup>の透気度(膜厚20 μmに換算)

JIS P8117に準拠して測定した透気度(空気透過度)が20~400秒/100 cm<sup>3</sup>であると、多層微多孔膜を電池用セパレータとして用いたとき、電池の容量が大きくなり、電池のサイクル特性も良好となる。透気度が20秒/100 cm<sup>3</sup>未満では電池内部の温度上昇時にシャットダウンが十分に行われぬおそれがある。膜厚 $T_1$ の多層微多孔膜に対してJIS P8117に準拠して測定した透気度 $P_1$ を、 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ の式により、膜厚を20 μmとしたときの透気度 $P_2$ に換算する。

[0101] (2) 25~80%の空孔率

空孔率が25%未満では、多層微多孔膜は良好な透気度を有さない。一方80%を超えると、多層微多孔膜を電池用セパレータとして用いたとき、強度が不十分となり、電極が短絡する危険が大きくなる。

[0102] (3) 2,000 mN以上の突刺強度(膜厚20  $\mu$  mに換算)

多層微多孔膜の突刺強度(膜厚20  $\mu$  mに換算)は、先端が球面(曲率半径R:0.5 m)の直径1mmの針を2mm/秒の速度で微多孔膜に突刺したときの最大荷重により表される。突刺強度が2,000 mN/20  $\mu$  m未満では、多層微多孔膜を電池用セパレータとして電池に組み込んだ場合に、電極の短絡が発生する恐れがある。

## [0103] (4) 49,000 kPa以上の引張破断強度

ASTM D882により測定した引張破断強度が長手方向(MD)及び横手方向(TD)のいずれにおいても49,000 kPa以上であると、電池用セパレータとして用いたときに破膜の心配がない。引張破断強度は好ましくは80,000 kPa以上である。

## [0104] (5) 12%以下の熱収縮率

105°Cに8時間保持したときの熱収縮率が長手方向及び横手方向ともに12%を超えると、多層微多孔膜を電池用セパレータとして用いた場合、電池の発熱によりセパレータが収縮し、その端部で短絡が発生する可能性が高くなる。

## [0105] (6) 150°C以上のメルトダウン温度

ポリオレフィン多層微多孔膜のメルトダウン温度は150°C以上、好ましくは150~190°Cである。メルトダウン温度は以下のようにして求める。図2に示すように、MD及びTDの延伸方向に対してそれぞれ3mm及び10 mmとなるサイズの試験片TPをポリオレフィン多層微多孔膜1から切り出し、試験片TPの上端部1aをホルダー2で把持し、下端部1bに2gの重りを付け、5°C/分の速度で室温から昇温する。試験片TPの伸びが室温での長さ(100%)の50%に達したときの温度をメルトダウン温度とする。

## [0106] [4] 電池用セパレータ

上記ポリオレフィン多層微多孔膜からなる電池用セパレータは、電池の種類に応じて適宜選択しうるが、3~200  $\mu$  mの膜厚を有するのが好ましく、5~50  $\mu$  mの膜厚を有するのがより好ましく、10~35  $\mu$  mの膜厚を有するのが特に好ましい。

## [0107] [5] 電池

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル-水素二次電池、ニッケル-カドミウム二次電池、ニッケル-亜鉛二次電池、銀-亜鉛二次電池等の二次電池用のセパレータに好ましいが、特

にリチウムイオン二次電池用セパレータに好ましい。以下リチウムイオン二次電池を説明する。ただし本発明はリチウムイオン二次電池に限定されない。

- [0108] リチウムイオン二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層されており、セパレータが電解液(電解質)を含有している。電極の構造は特に限定されず、公知の構造でよい。例えば、円盤状の正極及び負極が対向するように配設された電極構造(コイン型)、平板状の正極及び負極が交互に積層された電極構造(積層型)、積層された帯状の正極及び負極が巻回された電極構造(巻回型)等にすることができる。
- [0109] 正極は、通常集電体と、その表面に形成され、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む層とを有する。正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物(リチウム複合酸化物)、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられ、遷移金属としては、V、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。リチウム複合酸化物の好ましい例としては、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物等が挙げられる。負極は、集電体と、その表面に形成され、負極活物質を含む層とを有する。負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック等の炭素質材料が挙げられる。
- [0110] 電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解することにより得られる。リチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 $\text{LiAlCl}_4$ 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の高沸点及び高誘電率の有機溶媒や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低沸点及び低粘度の有機溶媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。高誘電率の有機溶媒は粘度が高く、低粘度の有機溶媒は誘電率が低いため、両者の混合物を用いるのが好ましい。
- [0111] 電池を組み立てる際、セパレータに電解液を含浸させる。これによりセパレータ(多

層微多孔膜)にイオン透過性を付与することができる。含浸処理は多層微多孔膜を常温で電解液に浸漬することにより行う。円筒型電池を組み立てる場合、例えば正極シート、多層微多孔膜からなるセパレータ、及び負極シートをこの順に積層し、巻回し、電池缶に挿入し、電解液を含浸させ、次いで安全弁を備えた正極端子を兼ねる電池蓋をガスケットを介してかしめる。

[0112] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0113] 実施例1

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

重量平均分子量(Mw)が $3.0 \times 10^5$ で、分子量分布(Mw/Mn)が8.6の高密度ポリエチレン(HDPE)15質量%、及びMwが $5.3 \times 10^5$ のプロピレン単独重合体(PP)85質量%からなる第一のポリオレフィン100質量部に、酸化防止剤としてテトラキス[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質量部をドライブレンドした。HDPEの融点は135°Cであり、結晶分散温度は100°Cであった。得られた混合物60質量部を強混練タイプの二軸押出機(内径58 mm、L/D=52.5)に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン[50 cSt(40°C)]40質量部を供給し、230°C及び250 rpmの条件で熔融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製した。

[0114] (2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

Mwが $3.5 \times 10^5$ で、Mw/Mnが9.5のHDPE100質量部に、上記と同じ酸化防止剤0.2質量部をドライブレンドした。HDPEの融点は135°Cであり、結晶分散温度は100°Cであった。得られた混合物35質量部を上記と同じ二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン65質量部を供給し、230°C及び250 rpmの条件で熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製した。

[0115] HDPE及びPPのMw及びMw/Mnは以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により求めた(以下同じ)。

- ・測定装置:Waters Corporation製GPC-150C
- ・カラム:昭和電工株式会社製Shodex UT806M

- ・カラム温度:135°C
- ・溶媒(移動相):o-ジクロロベンゼン
- ・溶媒流速:1.0 ml/分
- ・試料濃度:0.1質量%(溶解条件:135°C/1h)
- ・インジェクション量:500  $\mu$ l
- ・検出器:Waters Corporation製ディファレンシャルリフラクトメーター
- ・検量線:単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた検量線から、所定の換算定数を用いて作成した。

[0116] (3) 成膜

第一及び第二のポリオレフィン溶液を、各二軸押出機から三層用Tダイに供給し、層厚比が0.06/0.88/0.06の第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液/第一のポリオレフィン溶液の積層体を押し出した。得られた押出成形体を15°Cに温調した冷却ロールで引き取りながら冷却した。得られたゲル状三層シートを、テンター延伸機により117°Cで長手方向及び横手方向ともに5倍に同時二軸延伸した。延伸ゲル状三層シートを20 cm×20 cmのアルミニウム枠板に固定し、25°Cに温調した塩化メチレン浴中に浸漬し、100 rpm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。乾燥した微多孔膜を、バッチ式延伸機を用いて、128.5°Cで横手方向に1.4倍に延伸した。延伸微多孔膜をバッチ式延伸機に固定したまま、128.5°Cで10分間熱固定処理し、第一の微多孔層/第二の微多孔層/第一の微多孔層の層厚比が0.1/0.8/0.1のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。各層の平均厚さは、接触厚さ計を用い、三層微多孔膜を剥離して得られた各層の厚さを30 cmの幅にわたって10 mmの長手方向間隔で測定し、平均することにより求めた。

[0117] 実施例2

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

第一のポリオレフィンの組成を5質量%のHDPE及び95質量%のPPとした以外実施例1と同様にして、第一のポリオレフィン溶液を調製した。

[0118] (2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

$M_w$ が $2.0 \times 10^6$ で、 $M_w/M_n$ が8の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)2質量%、

及びMwが $3.0 \times 10^5$ で、Mw/Mnが8.6のHDPE98質量%からなるポリエチレン組成物100質量部に、上記と同じ酸化防止剤0.2質量部をドライブレンドした。得られた混合物40質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン60質量部を供給し、230°C及び250 rpmの条件で熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製した。

[0119] (3) 成膜

第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液/第一のポリオレフィン溶液の層厚比を0.07/0.86/0.07とし、再延伸及び熱固定処理の温度を127.5°Cとした以外実施例1と同様にして、第一の微多孔層/第二の微多孔層/第一の微多孔層の層厚比が0.1/0.8/0.1のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0120] 実施例3

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

第一のポリオレフィンとしてPPのみ用い、濃度を65質量%とした以外実施例1と同様にして、第一のポリオレフィン溶液を調製した。

[0121] (2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

Mwが $2.0 \times 10^6$ で、Mw/Mnが8のUHMWPE5質量%、及びMwが $3.0 \times 10^5$ で、Mw/Mnが8.6のHDPE95質量%からなるポリエチレン組成物100質量部に、上記と同じ酸化防止剤0.2質量部をドライブレンドした。得られた混合物40質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン60質量部を供給し、230°C及び250 rpmの条件で熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製した。

[0122] (3) 成膜

積層微多孔膜の延伸温度及び熱固定処理温度を127°Cとした以外実施例1と同様にして、第一の微多孔層/第二の微多孔層/第一の微多孔層の層厚比が0.1/0.8/0.1のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0123] 実施例4

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

実施例1と同様にして第一のポリオレフィン溶液を調製した。

[0124] (2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

Mwが $3.0 \times 10^5$ で、Mw/Mnが8.6のHDPE90質量%、及びMwが $5.3 \times 10^5$ のPP10質量%からなる第二のポリオレフィン100質量部に、上記と同じ酸化防止剤0.2質量部をドライブレンドした。得られた混合物35質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン65質量部を供給し、230°C及び250 rpmの条件で熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製した。

[0125] (3) 成膜

積層微多孔膜の延伸温度及び熱固定処理温度を127°Cとした以外実施例1と同様にして、第一の微多孔層/第二の微多孔層/第一の微多孔層の層厚比が0.1/0.8/0.1のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0126] 実施例5

第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液/第一のポリオレフィン溶液の層厚比を0.15/0.70/0.15とし、再延伸温度及び熱固定処理温度を128°Cとした以外実施例1と同様にして、第一の微多孔層/第二の微多孔層/第一の微多孔層の層厚比が0.2/0.6/0.2のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0127] 実施例6

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

HDPE50質量%及びMwが $2.0 \times 10^6$ のPP50質量%からなる第一のポリオレフィンを用い、濃度を35質量%とした以外実施例1と同様にして、第一のポリオレフィン溶液を調製した。

[0128] (2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

Mwが $3.0 \times 10^5$ で、Mw/Mnが8.6のHDPEのみを用いた以外実施例1と同様にして、第二のポリオレフィン溶液を調製した。

[0129] (3) 成膜

第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液/第一のポリオレフィン溶液の層厚比を0.1/0.8/0.1とし、再延伸温度及び熱固定処理温度を127°Cとした以外実施例1と同様にして、第一の微多孔層/第二の微多孔層/第一の微多孔層の層厚比が0.1/0.8/0.1のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0130] 比較例1

Mwが $2.0 \times 10^6$ で、Mw/Mnが8のUHMWPE30質量%と、Mwが $3.0 \times 10^5$ で、Mw/Mnが8.6のHDPE70質量%とからなるポリオレフィン100質量部に、上記と同じ酸化防止剤0.2質量部をドライブレンドした。得られた混合物30質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70質量部を供給し、230℃及び250 rpmの条件で熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製した。このポリオレフィン溶液のみを使用し、ゲル状シートの延伸温度を115℃とし、微多孔膜を延伸せず、熱固定処理の温度を128℃とした以外実施例1と同様にして、ポリオレフィン微多孔膜を作製した。

[0131] 比較例2

表層/内層/表層の層厚比を0.33/0.34/0.33とし、ゲル状積層シートの延伸温度を117.5℃とし、再延伸及び熱固定処理の温度を129℃とした以外実施例2と同様にして、ポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0132] 比較例3

濃度を40質量%とした以外実施例2と同じ第二のポリオレフィン溶液のみを使用し、ゲル状シートの延伸温度を118.5℃とし、微多孔膜の延伸温度及び熱固定処理温度を129℃とした以外実施例1と同様にして、ポリオレフィン微多孔膜を作製した。

[0133] 比較例4

(1) 第二のポリオレフィン溶液Aの調製

Mwが $2.0 \times 10^6$ で、Mw/Mnが8のUHMWPE5質量%と、Mwが $3.0 \times 10^5$ で、Mw/Mnが8.6のHDPE75質量%と、Mwが $5.3 \times 10^5$ のPP20質量%とからなる第二のポリオレフィンA100質量部に、上記と同じ酸化防止剤0.2質量部をドライブレンドした。得られた混合物35質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン65質量部を供給し、230℃及び250 rpmの条件で熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液Aを調製した。

[0134] (2) 第二のポリオレフィン溶液Bの調製

実施例2と同じ組成の第二のポリオレフィンBを用いた以外実施例1と同様にして、第二のポリオレフィン溶液Bを調製した。

[0135] (3) 成膜

第二のポリオレフィン溶液A及びBをそれぞれ表層及び内層とし、ゲル状積層シートの延伸温度を117.5℃とし、積層微多孔膜の延伸温度及び熱固定処理温度を127℃とした以外実施例1と同様にして、表層／内層／表層の層厚比が0.1／0.8／0.1のポリオレフィン三層微多孔膜を作製した。

[0136] 実施例1～6及び比較例1～4で得られた微多孔膜の物性を以下の方法により測定した。結果を表1に示す。

[0137] (1) 平均膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

微多孔膜の30 cmの幅にわたって5cmの長手方向間隔で接触厚み計により膜厚を測定し、平均することにより求めた。

[0138] (2) 透気度 ( $\text{sec}/100\text{ cm}^3/20\ \mu\text{m}$ )

膜厚 $T_1$ の微多孔膜に対してJIS P8117に準拠して測定した透気度 $P_1$ を、式: $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ により、膜厚を20  $\mu\text{m}$ としたときの透気度 $P_2$ に換算した。

[0139] (3) 空孔率 (%)

質量法により測定した。

[0140] (4) 突刺強度 ( $\text{mN}/20\ \mu\text{m}$ )

先端が球面(曲率半径 $R:0.5\text{ mm}$ )の直径1mmの針で、膜厚 $T_1$ の微多孔膜を2mm/秒の速度で突刺したときの最大荷重を測定した。最大荷重の測定値 $L_1$ を、式: $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ により、膜厚を20  $\mu\text{m}$ としたときの最大荷重 $L_2$ に換算し、突刺強度とした。

[0141] (5) 引張破断強度及び引張破断伸度

幅10 mmの短冊状試験片を用いてASTM D882により測定した。

[0142] (6) 熱収縮率 (%)

微多孔膜を105℃に8時間保持したときの長手方向(MD)及び横手方向(TD)の収縮率をそれぞれ3回ずつ測定し、平均することにより求めた。

[0143] (7) メルトダウン温度(℃)

熱機械的分析装置(セイコーインスツル株式会社製、TMA/SS6000)を用い、図2に示す方法で、10 mm(TD)×3mm(MD)の試験片TPに荷重2gを掛けながら5℃/分の速度で室温から昇温した。試験片TPの伸びが室温での長さ(100%)の50%に

達したときの温度をメルトダウン温度とした。

[0144] (8) 表層及び内層の平均細孔径

三層微多孔膜を剥離して得られた三枚の膜について、水銀圧入法により平均細孔径を求めた(使用機器:Poresizer Type 9320、Micromeritics社製)。表層の平均細孔径は二つの表層の測定値の平均である。

[0145] (9) 孔径分布

微多孔膜の孔径分布を水銀圧入法により測定した。三層微多孔膜の場合、内層を構成する微多孔膜の孔径分布を測定した。

[0146] (10) 内層の細孔容積比

図1に示す $S_1/S_2$ から求めた。

[0147] (11) 電解液の吸収速度

動的表面張力測定装置(英弘精機株式会社製DCAT21、精密電子天秤付き)を用い、18°Cに保温した電解液[電解質:1 mol/Lの $\text{LiPF}_6$ 、溶媒:エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=3/7(容積比)]に、微多孔膜を浸漬し、[微多孔膜質量の増加量(g)/吸収前の微多孔膜質量(g)]の式により、電解液の吸収速度を算出した。比較例1の微多孔膜における電解液の吸収速度を1として、電解液の吸収速度を相対値で表す。

[0148] (12) 加圧保液比

幅60 mm及び長さ100 mmの微多孔膜サンプルに $\gamma$ -ブチロラク톤をほぼ飽和するまで浸透させ、サンプル質量当たりの保液量A(g/g)を測定した。吸液サンプルの両面にろ紙及びアルミニウム箔をこの順に重ねた。これらを一对の板状治具に挟持した状態で、1.96 MPa(20 kgf/cm<sup>2</sup>)の圧力下、60°Cで5分間プレスした。加圧後のサンプル質量当たりの保液量B(g/g)を上記と同様にして測定した。サンプル質量当たりの液残留率(B/A)を算出し、保液性能の指標とした。比較例1の微多孔膜の液残留率を1として相対比により表す。

[0149] [表1]

例 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3
第一のポリオレフィン			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> /分子量分布 <sup>(2)</sup> /質量%	-/-/-	-/-/-	-/-/-
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/15	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/5	-/-/-
PP Mw/質量%	5.3×10 <sup>5</sup> /85	5.3×10 <sup>5</sup> /95	5.3×10 <sup>5</sup> /100
第二のポリオレフィン			
UHMWPE Mw/分子量分布/質量%	-/-/-	2.0×10 <sup>6</sup> /8/2	2.0×10 <sup>6</sup> /8/5
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.5×10 <sup>6</sup> /9.5/100	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/98	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/95
PP Mw/質量%	-/-	-/-	-/-
製造条件			
濃度 <sup>(3)</sup> (質量%)	60/35	60/40	65/40
同時押出 層構成 <sup>(4)</sup> 層厚比 <sup>(5)</sup>	(I)/(II)/(I) <sup>(6)</sup> 0.06/0.88/0.06	(I)/(II)/(I) 0.07/0.86/0.07	(I)/(II)/(I) 0.06/0.88/0.06
ゲル状積層シートの延伸 温度 (°C) 倍率 (MD×TD)	117 5×5	117 5×5	117 5×5
積層微多孔膜の延伸 温度 (°C) 延伸方向 延伸倍率 (倍)	128.5 TD 1.4	127.5 TD 1.4	127 TD 1.4
熱固定処理 温度 (°C) 時間 (分)	128.5 10	127.5 10	127 10
積層微多孔膜の物性			
平均膜厚 (μm)	21.5	20.4	21
層厚比 <sup>(5)</sup>	0.1/0.8/0.1	0.1/0.8/0.1	0.1/0.8/0.1
透気度 (sec/100 cm <sup>3</sup> /20 μm)	278	307	314
空孔率 (%)	41.0	40.6	41.3
突刺強度 (mN/20 μm)	4,792	5,292	5,439
引張破断強度 (kPa) MD TD	107,604 141,022	123,480 162,680	124,950 162,680
引張破断伸度 (%) MD/TD	145/120	130/110	120/110
熱収縮率 (%) MD/TD	3.0/3.8	3.9/4.3	4.3/4.6
メルトダウン温度 (°C)	159	159	162
高次構造			
表層の平均細孔径 (μm)	0.02	0.02	0.02
内層の平均細孔径 (μm)	0.05	0.05	0.04
平均細孔径の比 <sup>(7)</sup>	2.5	2.5	2.0
内層の孔径分布曲線のピーク			
第一ピーク (μm)	0.07	0.04	0.05
第二ピーク (μm)	0.11	0.1	0.1
第三ピーク (μm)	0.7	0.7	0.7
第四ピーク (μm)	-	-	-
内層の細孔容積比	0.86	0.88	0.91
電解液の吸収速度	2.8	2.9	2.9
加圧保液比	1.1	1.2	1.2

[0150] 表1(続き)

例 No.	実施例 4	実施例 5	実施例 6
第一のポリオレフィン			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> /分子量分布 <sup>(2)</sup> /質量%	—/—/—	—/—/—	—/—/—
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/15	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/15	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/50
PP Mw/質量%	5.3×10 <sup>5</sup> /85	5.3×10 <sup>5</sup> /85	2.0×10 <sup>6</sup> /50
第二のポリオレフィン			
UHMWPE Mw/分子量分布/質量%	—/—/—	—/—/—	—/—/—
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.0×10 <sup>6</sup> /8.6/90	3.5×10 <sup>5</sup> /9.5/100	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/100
PP Mw/質量%	5.3×10 <sup>5</sup> /10	—/—	—/—
製造条件			
濃度 <sup>(3)</sup> (質量%)	60/35	60/35	35/35
同時押出 層構成 <sup>(4)</sup> 層厚比 <sup>(5)</sup>	(I)/(II)/(I) 0.06/0.88/0.06	(I)/(II)/(I) 0.15/0.70/0.15	(I)/(II)/(I) 0.1/0.8/0.1
ゲル状積層シートの延伸 温度 (°C) 倍率 (MD×TD)	117 5×5	117 5×5	117 5×5
積層微多孔膜の延伸 温度 (°C) 延伸方向 延伸倍率 (倍)	127 TD 1.2	128 TD 1.4	127 TD 1.4
熱固定処理 温度 (°C) 時間 (分)	127 10	128 10	127 10
積層微多孔膜の物性			
平均膜厚 (μm)	20.2	21.0	20.0
層厚比 <sup>(5)</sup>	0.1/0.8/0.1	0.2/0.6/0.2	0.1/0.8/0.1
透気度 (sec/100 cm <sup>3</sup> /20 μm)	223	395	355
空孔率 (%)	42	41	43
突刺強度 (mN/20 μm)	4,684	4,018	4,753
引張破断強度 (kPa) MD TD	124,460 138,180	100,450 135,240	107,800 140,140
引張破断伸度 (%) MD/TD	120/125	140/105	120/110
熱収縮率 (%) MD/TD	4.0/4.3	5.5/6.0	5.0/5.5
メルトダウン温度 (°C)	160	160	170
高次構造			
表層の平均細孔径 (μm)	0.02	0.02	0.02
内層の平均細孔径 (μm)	0.06	0.06	0.06
平均細孔径の比 <sup>(7)</sup>	3	3	3
内層の孔径分布曲線のピーク			
第一ピーク (μm)	0.07	0.06	0.07
第二ピーク (μm)	0.1	0.1	0.1
第三ピーク (μm)	—	0.7	0.7
第四ピーク (μm)	—	—	—
内層の細孔容積比	0.71	0.71	1.28
電解液の吸収速度	2.6	1.7	2.0
加圧保液比	1	1.4	1.3

[0151] 表1(続き)

例 No.	比較例 1 <sup>(a)</sup>	比較例 2	比較例 3
第一のポリオレフィン			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> /分子量分布 <sup>(2)</sup> /質量%	-/-/-	-/-/-	-/-/-
HDPE Mw/分子量分布/質量%	-/-/-	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/5	-/-/-
PP Mw/質量%	-/-	5.3×10 <sup>5</sup> /95	-/-
第二のポリオレフィン			
UHMWPE Mw/分子量分布/質量%	2.0×10 <sup>6</sup> /8/30	2.0×10 <sup>6</sup> /8/2	2.0×10 <sup>6</sup> /8/2
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/70	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/98	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/98
PP Mw/質量%	-/-	-/-	-/-
製造条件			
濃度 <sup>(3)</sup> (質量%)	-/30	40/40	--/40
同時押出			
層構成 <sup>(4)</sup>	-	(I)/(II)/(I) <sup>(6)</sup>	-
層厚比 <sup>(5)</sup>	-	-	-
ゲル状シートの延伸			
温度 (°C)	115	117.5	118.5
倍率 (MD×TD)	5×5	5×5	5×5
微多孔膜の延伸			
温度 (°C)	-	129	129
延伸方向	-	TD	TD
延伸倍率 (倍)	-	1.4	1.4
熱固定処理			
温度 (°C)	128	129	129
時間 (分)	10	10	10
微多孔膜の物性			
平均膜厚 (μm)	21	20.1	19.5
層厚比 <sup>(6)</sup>	-	0.33/0.34/0.33	-
透気度 (sec/100 cm <sup>3</sup> /20 μm)	307	726	230
空孔率 (%)	40.2	35.0	39.5
突刺強度 (mN/20 μm)	4,557	3,479	4,704
引張破断強度 (kPa)			
MD	132,300	102,900	116,620
TD	102,900	122,500	155,820
引張破断伸度 (%)			
MD/TD	180/270	135/110	150/115
熱収縮率 (%)			
MD/TD	3.7/3.6	3.4/3.9	1.8/2.6
メルトダウン温度 (°C)	150	160	144
高次構造			
表層の平均細孔径 (μm)	-	0.02	-
内層の平均細孔径 (μm)	0.025 <sup>(9)</sup>	0.05	0.05 <sup>(9)</sup>
平均細孔径の比 <sup>(7)</sup>	-	2.5	-
内層の孔径分布曲線のピーク			
第一ピーク (μm)	0.025 <sup>(10)</sup>	0.04	0.04 <sup>(10)</sup>
第二ピーク (μm)	-	0.1	0.1 <sup>(10)</sup>
第三ピーク (μm)	-	-	0.7 <sup>(10)</sup>
第四ピーク (μm)	-	-	1 <sup>(10)</sup>
内層の細孔容積比	-	0.88	0.91
電解液の吸収速度	1	1	3.5
加圧保液比	1	1	0.5

[0152] 表1(続き)

例 No.	比較例 4 <sup>(1)</sup>
第一のポリオレフィン	
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> /分子量分布 <sup>(2)</sup> /質量%	2.0×10 <sup>5</sup> /8/5
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/75
PP Mw/質量%	5.3×10 <sup>5</sup> /20
第二のポリオレフィン	
UHMWPE Mw/分子量分布/質量%	2.0×10 <sup>6</sup> /8/2
HDPE Mw/分子量分布/質量%	3.0×10 <sup>5</sup> /8.6/98
PP Mw/質量%	—/—
製造条件	
濃度 <sup>(3)</sup> (質量%)	35/40
同時押出 層構成 <sup>(4)</sup> 層厚比 <sup>(5)</sup>	A/B/A <sup>(12)</sup> —
ゲル状シートの延伸 温度 (°C) 倍率 (MD×TD)	117.5 5×5
微多孔膜の延伸 温度 (°C) 延伸方向 延伸倍率 (倍)	127 TD 1.4
熱固定処理 温度 (°C) 時間 (分)	127 10
微多孔膜の物性	
平均膜厚 (μm)	19.5
層厚比 <sup>(5)</sup>	0.1/0.8/0.1
透気度 (sec/100 cm <sup>3</sup> /20 μm)	230
空孔率 (%)	39.5
突刺強度 (mN/20 μm)	4,704
引張破断強度 (kPa) MD TD	116,620 155,820
引張破断伸度 (%) MD/TD	150/115
熱収縮率 (%) MD/TD	1.8/2.6
メルトダウン温度 (°C)	156
高次構造	
表層の平均細孔径(μm)	0.04
内層の平均細孔径(μm)	0.05
平均細孔径の比 <sup>(7)</sup>	1.25
内層の孔径分布曲線のピーク	
第一ピーク (μm)	0.04
第二ピーク (μm)	0.1
第三ピーク (μm)	0.7
第四ピーク (μm)	—
内層の細孔容積比	0.91
電解液の吸収速度	3.5
加圧保液比	0.5

[0153] 注:(1) Mwは重量平均分子量を表す。

(2) 重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)。

- (3) 第一のポリオレフィン溶液の濃度／第二のポリオレフィン溶液の濃度。
- (4) 表層／内層／表層の層構成。
- (5) 表層／内層／表層の層厚比。
- (6) (I)は第一のポリオレフィン溶液を表し、(II)は第二のポリオレフィン溶液を表す。
- (7) (第二の微多孔層の平均細孔径)／(第一の微多孔層の平均細孔径)。
- (8) 比較例1の単層微多孔膜は、第一及び第二のポリオレフィンのいずれでもないポリエチレン混合物からなるが、便宜上第二のポリオレフィンの欄に示す。
- (9) 単層微多孔膜の平均細孔径。
- (10) 内層の孔径分布曲線のピーク。
- (11) 第二のポリオレフィンAの組成を第一のポリオレフィンの欄に示し、第二のポリオレフィンBの組成を第二のポリオレフィンの欄に示す。
- (12) Aは第一のポリオレフィン溶液Aを表し、Bは第二のポリオレフィン溶液Bを表す。

[0154] 表1に示すように、実施例1～6のポリオレフィン三層微多孔膜は、第一の微多孔層より第二の微多孔層の方が大きな平均細孔径を有するので、電解液吸収性及び電解液保持性に優れていた。さらに実施例1～6のポリオレフィン三層微多孔膜は透過性、突刺強度、引張破断強度、引張破断伸度、耐熱収縮性及びメルトダウン特性にも優れていた。

[0155] 比較例1の単層微多孔膜は、ポリプロピレンの割合が50質量%以上の第一の微多孔層、及びハイブリッド構造を有する第二の微多孔層を有さないので、実施例1～6のポリオレフィン三層微多孔膜よりメルトダウン温度が低く、電解液吸収性及び電解液保持性が劣っていた。

[0156] 比較例2のポリオレフィン三層微多孔膜は、第一及び第二の微多孔層の合計厚さを100%として、第一の微多孔層の合計厚さが60%超であるので、実施例1～6のポリオレフィン三層微多孔膜より透過性、電解液吸収性及び電解液保持性が劣っていた。

[0157] 比較例3の単層ポリオレフィン微多孔膜は、ポリプロピレンの割合が50質量%以上の第一の微多孔層を有さないので、実施例1～6のポリオレフィン三層微多孔膜よりメ

ルトダウン特性及び電解液保持性が劣っていた。

[0158] 比較例4のポリオレフィン三層微多孔膜は、三層とも第二の微多孔層であるので、実施例1～6のポリオレフィン三層微多孔膜よりメルトダウン特性及び電解液保持性が劣っていた。

## 請求の範囲

- [1] 少なくとも両表面層を形成する第一の微多孔層と、両表層間に設けられた少なくとも一つの第二の微多孔層とを有するポリオレフィン多層微多孔膜であって、前記第一の微多孔層は、(i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンからなり、前記第二の微多孔層は、(i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii) 前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンからなり、前記第一の微多孔層の平均細孔径より前記第二の微多孔層の平均細孔径の方が大きく、前記第一及び第二の微多孔層の合計厚さを100%として、前記第一の微多孔層の合計厚さが15~60%であることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [2] 請求項1に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第一の微多孔層の平均細孔径は $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、前記第二の微多孔層の平均細孔径は $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [3] 請求項1又は2に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第一の微多孔層の平均細孔径に対する前記第二の微多孔層の平均細孔径の比が $1/1$ 超~ $10/1$ 以下であることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [4] 請求項1~3のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、水銀圧入法により測定した前記第二の微多孔層の孔径分布曲線が少なくとも二つのピークを有することを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [5] 請求項1~4のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第二の微多孔層は、前記孔径分布曲線における $0.01 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の細孔径範囲内にメインピークを有する緻密構造と、 $0.08 \mu\text{m}$ 超~ $1.5 \mu\text{m}$ 以下の細孔径範囲内に少なくとも一つのサブピークを有する粗大構造とを有することを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [6] 請求項5に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記緻密領域の細孔容積と前記粗大領域の細孔容積との比が $0.5 \sim 49$ であることを特徴とするポリオレフィン多

層微多孔膜。

- [7] 請求項1~6のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第一の微多孔層が前記第二の微多孔層の両面に形成された三層構造を有することを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [8] 請求項1~7のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第一のポリオレフィンが、ポリプロピレン、又は50質量%以上のポリプロピレンと重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンとの混合物からなることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [9] 請求項1~8のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンであることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。
- [10] 請求項1~9のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法であって、(1) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一のポリオレフィン溶液が少なくとも両表面層を形成し、前記第二のポリオレフィン溶液が両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を1つのダイより同時に押し出し、(4) 得られた押し出し成形体を冷却してゲル状積層シートとし、(5) 前記ゲル状積層シートを延伸し、(6) 延伸ゲル状積層シートから前記成膜用溶剤を除去し、(7) 得られた積層微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸することを特徴とする方法。
- [11] 請求項1~9のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法であって、(1) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一

のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一のポリオレフィン溶液が少なくとも両表面層を形成し、前記第二のポリオレフィン溶液が両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を別個のダイより押し出した直後に積層し、(4) 得られた積層体を冷却してゲル状積層シートとし、(5) 前記ゲル状積層シートを延伸し、(6) 延伸したゲル状積層シートから前記成膜用溶剤を除去し、(7) 得られた積層微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸することを特徴とする方法。

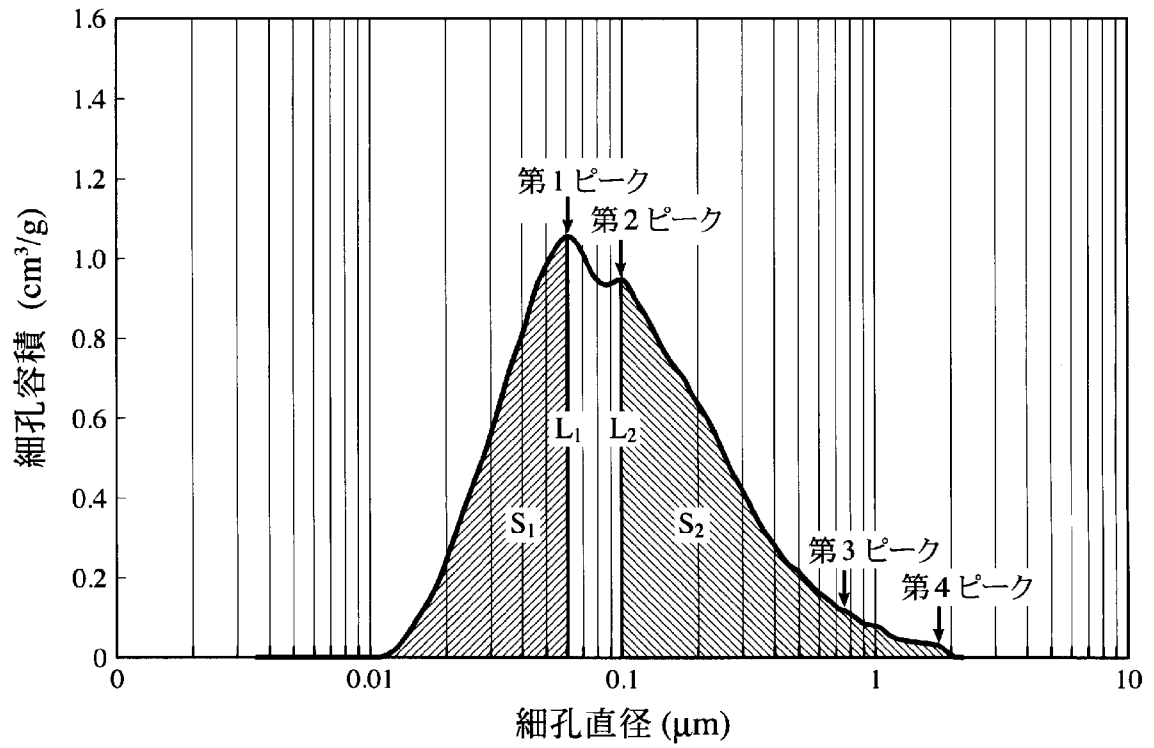
- [12] 請求項1~9のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法であって、(1) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを熔融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを熔融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を個別にダイより押し出し、(4) 得られた各押し出し成形体を冷却して第一及び第二のゲル状シートを形成し、(5) 各ゲル状シートを延伸し、(6) 延伸した第一のゲル状シートが少なくとも両表面層を形成し、延伸した第二のゲル状シートが両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二の延伸ゲル状シートを積層し、(7) 得られた積層ゲル状シートから前記成膜用溶剤を除去し、(8) 得られた積層微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸することを特徴とする方法。

- [13] 請求項1~9のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法であって、(1) (i) ポリプロピレン、又は(ii) 50質量%以上のポリプロピレン及びポリエチレン

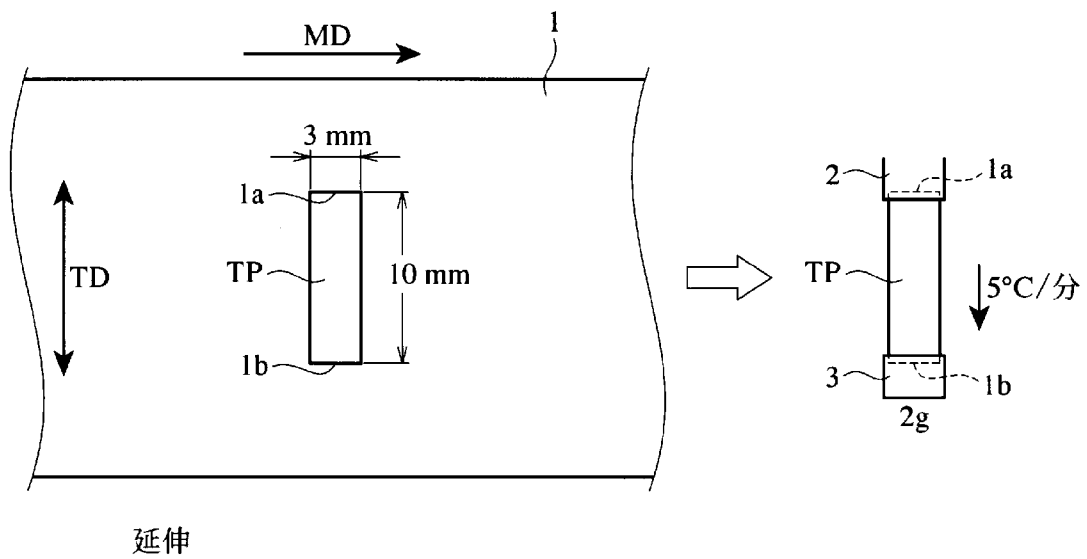
系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) (i) 7質量%以下の重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンの混合物、(ii)前記超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(iii) 50質量%以下のポリプロピレンと、前記(i)の混合物又は前記(ii)のポリエチレンとの混合物を含む第二のポリオレフィンと、成膜用溶剤とを溶融混練して、第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液を個別にダイより押し出し、(4) 得られた各押し出し成形体を冷却して第一及び第二のゲル状シートを形成し、(5) 各ゲル状シートを延伸し、(6) 延伸した各ゲル状シートから前記成膜用溶剤を除去して第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を形成し、(7) 少なくとも第二のポリオレフィン微多孔膜を少なくとも一軸方向に1.1~1.8倍に延伸し、(8) 前記第一のポリオレフィン微多孔膜が少なくとも両表面層を形成し、延伸した前記第二のポリオレフィン微多孔膜が両表面層間の少なくとも一層を形成するように、前記第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を積層することを特徴とする方法。

- [14] 請求項1~9のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜からなることを特徴とする電池用セパレータ。
- [15] 請求項1~9のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜からなる電池用セパレータを具備することを特徴とする電池。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/057859

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B32B27/32(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)n

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)

B32B1/00-43/00, H01M2/14-2/18, C08J9/00-9/42

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y	JP 10-195215 A (Nitto Denko Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims 1, 4, 5; Par. Nos. [0019] to [0020], [0048] to [0050] (Family: none)	1-15
Y	JP 2001-162741 A (Nitto Denko Corp.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0010], [0011], [0040] to [0042], [0049] to [0050] (Family: none)	1-3, 7-9, 14, 15
Y	JP 10-296839 A (Tonen Chemical Corp.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claim 1; Par. No. [0012] (Family: none)	4-6, 10-13

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  
06 July, 2007 (06.07.07)

Date of mailing of the international search report  
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-248093 A (Tonen Chemical Corp.), 12 September, 2000 (12.09.00), Claim 1; Par. No. [0030] (Family: none)	4-6, 10-13
Y	WO 2000/020492 A1 (Tonen Chemical Corp.), 13 April, 2000 (13.04.00), Claim 11; page 10, line 21 to page 11, line 7 & US 2005/0058823 A1 & EP 1153968 A1	4-6, 10-13
Y	WO 1999/048959 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 September, 1999 (30.09.99), Claim 4; page 11, line 27 to page 12, line 5 & US 2006/0103055 A1	4-6, 10-13
Y	JP 2003-105123 A (Tonen Chemical Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims 1, 2, 4; Par. Nos. [0018] to [0020] (Family: none)	4-6, 10-13
A	JP 3-179043 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 05 August, 1991 (05.08.91), Claims; page 3, lower right column; page 7, lower left column (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)n

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. B32B1/00-43/00, H01M2/14-2/18, C08J9/00-9/42

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 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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
Y	JP 10-195215 A(日東電工株式会社)1998.07.28, 請求項 1, 4, 5, 【0019】 - 【0020】, 【0048】 - 【0050】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2001-162741 A(日東電工株式会社)2001.06.19, 請求項 1-3, 【0010】, 【0011】, 【0040】 - 【0042】, 【0049】 - 【0050】 (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 14, 15
Y	JP 10-296839 A(東燃化学株式会社)1998.11.10, 請求項 1, 【0012】 (ファミリーなし)	4-6, 10-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。  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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.07.2007	国際調査報告の発送日 17.07.2007
--------------------------	--------------------------

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) 深草 祐一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S	9537
---	--	----	------

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
Y	JP 2000-248093 A(東燃化学株式会社)2000.09.12, 請求項 1, 【0030】 (ファミリーなし)	4-6, 10-13
Y	WO 2000/020492 A1(東燃化学株式会社)2000.04.13, 請求項 11, 第 10 頁第 21 行－第 11 頁第 7 行 & US 2005/0058823 A1 & EP 1153968 A1	4-6, 10-13
Y	WO 1999/048959 A1(旭化成工業株式会社)1999.09.30, 請求項 4, 第 11 頁第 27 行－第 12 頁第 5 行 & US 2006/0103055 A1	4-6, 10-13
Y	JP 2003-105123 A(東燃化学株式会社)2003.04.09, 請求項 1, 2, 4, 【0018】－【0020】(ファミリーなし)	4-6, 10-13
A	JP 3-179043 A(ダイセル化学工業株式会社)1991.08.05, 特許請求の 範囲, 第 3 頁右下欄, 第 7 頁左下欄 (ファミリーなし)	1-15