

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4195810号
(P4195810)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl.

C08J 9/00 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

F 1

C08J 9/00 CES A
H01M 2/16 P

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-364147 (P2002-364147)
 (22) 出願日 平成14年12月16日 (2002.12.16)
 (65) 公開番号 特開2004-196871 (P2004-196871A)
 (43) 公開日 平成16年7月15日 (2004.7.15)
 審査請求日 平成17年11月28日 (2005.11.28)

(73) 特許権者 000221627
 東燃化学株式会社
 東京都港区港南一丁目8番15号
 (74) 代理人 100080012
 弁理士 高石 橋馬
 (72) 発明者 小林 茂明
 神奈川県横浜市鶴見区上末吉1-27-4
 2
 (72) 発明者 開米 教充
 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40
 (72) 発明者 君島 康太郎
 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-3-2
 汐見台ヒルズ504
 (72) 発明者 鈴木 貞勝
 埼玉県川口市川口5-6-23-201
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (a-1) 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、又は(a-2) 前記超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量 1×10^4 以上~ 5×10^5 未満のポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^3 ~ 1×10^4 のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のエチレン・オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなるポリエチレン組成物、及び(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により10 / 分の昇温速度で測定される融点が163 以上であるポリプロピレンを含み、面倍率で9倍以上に同時二軸延伸されており、膜厚変動率が15%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 2】

請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜において、面倍率で25倍以上に同時二軸延伸されていることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜において、突刺強度は2450 mN / 16 μm 以上であり、105 °C・8時間暴露後の熱収縮率は機械方向及び垂直方向ともに5%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 4】

請求項1~3のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜において、膜厚16 μm換算の透気度は20~550秒 / 100 ccであり、空孔率は25~80%であり、シャットダウン温度は120

~140 であり、メルトダウン温度は165 以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 5】

(a) (a-1) 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、又は(a-2) 前記超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量 1×10^4 以上~ 5×10^5 未満のポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^3 ~ 1×10^4 のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のエチレン・-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなるポリエチレン組成物と、

(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により10 / 分の昇温速度で測定される融点が163 以上であるポリプロピレンと、

(c) 溶剤

とを溶融混練し、溶融混練物をダイより押し出し、冷却してゲル状シートを形成し、前記ゲル状シートを面倍率で9倍以上に同時二軸延伸した後、前記ゲル状シートから前記溶剤を除去す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。

【請求項 6】

請求項5に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記同時二軸延伸の面倍率を25倍以上にすることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項1~4のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜からなることを特徴とする電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関し、特に膜厚の均一性、耐熱性、機械的特性、透過性、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン微多孔膜は、リチウム二次電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ポリマー電池等に用いる電池用セパレーターをはじめ、電解コンデンサー用セパレーター、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等に幅広く使用されている。ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっている。そのためポリオレフィン微多孔膜には、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、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。

【0003】

一般にポリエチレン単体からなる微多孔膜はメルトダウン温度が低い上に機械的強度が弱く、一方ポリプロピレン単体からなる微多孔膜はシャットダウン温度が高いため、ポリエチレンとポリプロピレンを基本的組成物として微多孔膜を製造することが多い。機械的強度改善のためには、さらに超高分子量ポリオレフィンを加えるのが好ましい。例えば特開平3-64334号は、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量 / 数平均分子量)の値が特定の範囲内にある組成物を用い、脱溶媒処理を行わない工程によりポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提案している。その他にも特開平4-126352号、特開平5-234578号等に超高分子量ポリオレフィンを必須成分とする組成物からなるセパレータが提案されている。

【0004】

しかしポリエチレンとポリプロピレンを含む微多孔膜、中でも超高分子量ポリオレフィンを含む微多孔膜は、ポリエチレンのみからなる微多孔膜に比べて膜厚の均一性が劣ることが多い。例えば特開平6-96753号は、高分子量ポリエチレン及び高分子量ポリプロピレン

10

20

30

40

50

からなり、超高分子量ポリエチレンを用いないポリオレフィン微孔性多孔膜を提案しており、特開平6-223802号は、特開平6-96753号と同様のポリオレフィン組成物からなる円筒型電気部品用セパレーターを提案している。特開平6-96753号及び特開平6-223802号は、これらに記載のポリオレフィン組成物に超高分子量ポリエチレンを加えると、微孔性多孔膜あるいはセパレーター表面が鮫肌状となり、うまく製膜できることを各々の比較例に記載している。

【0005】

さらに本発明者らは、前述の特開平5-234578号に記載の組成物から無機粉体を除いた組成物又は前述の特開平4-126352号に記載の組成物を用いて、前述の特開平3-64334号に記載の工程により製造すると微多孔膜表面が鮫肌状となり、うまく製膜できないことを確認した。このように超高分子量ポリオレフィンを含んだ組成物の場合は膜厚の均一性が悪化することがある。10

【0006】

微多孔膜の膜厚均一性が悪いと、電池セパレーターとして用いた場合に短絡が発生し易い、耐圧縮性が低いといった安全上の問題が生じ易いだけでなく、歩留まりが悪いため電池の生産性にも劣る。

【0007】

これに対して、本発明者らは、MFRが2.0以下のポリプロピレンと、重量平均分子量 / 数平均分子量が8~100のポリエチレンからなり、係るポリプロピレンの含有量が20重量%以下であるポリオレフィン微多孔膜を提案した（例えば特許文献1）。20

【0008】

【特許文献1】

特開2002-194132号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし膜厚均一性の向上のみならず、耐熱性、機械的特性、透過性、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性をも含めたトータルバランスを一層向上することが望まれている。

【0010】

従って、本発明の目的は、膜厚の均一性、耐熱性、機械的特性、透過性、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途を提供することである。30

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、(a) 超高分子量ポリエチレン、及び(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により10 / 分の昇温速度で測定される融点（結晶融解温度： T_m ）が163 以上であるポリプロピレンを含み、面倍率で9倍以上に同時二軸延伸されたポリオレフィン微多孔膜は、優れた膜厚均一性及び機械的強度を有することを見出し、本発明に想到した。

【0012】

すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、(a) (a-1) 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、又は(a-2) 前記超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量 1×10^4 以上~ 5×10^5 未満のポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^3 ~ 1×10^4 のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のエチレン・-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなるポリエチレン組成物、及び(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により10 / 分の昇温速度で測定される融点が163 以上であるポリプロピレンを含み、面倍率で9倍以上に同時二軸延伸されており、膜厚変動率が15%以下であることを特徴とする。

【0013】

50

20

30

40

50

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(a) (a-1) 重量平均分子量 5×10^5 以上 の超高分子量ポリエチレン、又は(a-2) 前記超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量 1×10^4 以上～ 5×10^5 未満のポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 ～ 4×10^6 のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^3 ～ 1×10^4 のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 1×10^4 ～ 4×10^6 のエチレン・-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなるポリエチレン組成物と、(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により10 / 分の昇温速度で測定される融点が163 以上であるポリプロピレンと、(c) 溶剤とを溶融混練し、溶融混練物をダイより押出し、冷却してゲル状シートを形成し、前記ゲル状シートを面倍率で9倍以上に同時二軸延伸した後、前記ゲル状シートから前記溶剤を除去することを特徴とする。前記同時二軸延伸の面倍率を25倍以上にするのが好ましい。

10

【0014】

上記ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、ポリオレフィン組成物は下記条件(1)～(9)を満たすのが好ましい。

- (1) 上記ポリプロピレンの含有量はポリオレフィン組成物全体の20重量%以下である。
- (2) 上記超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は 1×10^6 ～ 15×10^6 である。
- (3) 上記(2)に記載の超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は 1×10^6 ～ 5×10^6 である。
- (4) 上記超高分子量ポリエチレンは、エチレンホモポリマー、又は他の -オレフィンを少量含有するエチレン・-オレフィン共重合体である。
- (5) 上記超高分子量ポリエチレンのMw / Mnは5～300である。
- (6) 上記ポリエチレン組成物は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上～ 5×10^5 未満のポリエチレンとからなる組成物である。
- (7) 上記(6)に記載のポリエチレン組成物中の重量平均分子量 1×10^4 以上～ 5×10^5 未満のポリエチレンは、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、及び線状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。
- (8) 上記(7)に記載のポリエチレン組成物は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上～ 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンである。
- (9) 上記ポリエチレン組成物のMw / Mnは5～300である。

20

【0015】

30

本発明のポリオレフィン微多孔膜の物性について、通常の場合、膜厚16 μm 換算の透気度は20～550秒 / 100ccであり、空孔率は25～80%であり、突刺強度は2450 mN / 16 μm 以上であり、熱収縮率(105 / 8 hr)はMD及びTDの両方向共に5%以下であり、シャットダウン温度は120～140 であり、メルトダウン温度は165 以上、好ましくは165～190 である。

【0016】

本発明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有用である。

【0017】

【発明の実施の形態】

[1] ポリオレフィン

40

本発明のポリオレフィン微多孔膜に使用するポリオレフィンは、(a) (a-1) 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、又は(a-2) 前記超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量 1×10^4 以上～ 5×10^5 未満のポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 ～ 4×10^6 のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^3 ～ 1×10^4 のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 1×10^4 ～ 4×10^6 のエチレン・-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種とからなるポリエチレン組成物と、(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により10 / 分の昇温速度で測定される融点が163 以上であるポリプロピレンとを必須とする。

【0018】

(a) ポリエチレン

50

(a-1) 超高分子量ポリエチレン

超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は 5×10^5 以上である。この重量平均分子量が 5×10^5 未満では延伸時に破断が起りやすい。超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、他の-オレフィンを少量含有するエチレン・-オレフィン共重合体であってもよい。エチレン以外の他の-オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1,4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、及びスチレンが好ましい。超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は 1×10^6 ~ 15×10^6 であるのが好ましく、 1×10^6 ~ 5×10^6 であるのがより好ましい。

【0019】

(a-2) ポリエチレン組成物

10

ポリエチレン組成物は、上記超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量 1×10^4 以上 ~ 5×10^5 未満のポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^3 以上 ~ 1×10^4 以下のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 1×10^4 ~ 4×10^6 のエチレン・-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の他のポリオレフィンとからなる。他のポリオレフィンの添加量はポリエチレン組成物全体を100重量部として80重量部以下にする。

【0020】

ポリエチレン組成物を用いる場合、上記超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 ~ 5×10^5 未満のポリエチレンとからなる組成物を用いるのが好ましい。このポリエチレン組成物は、用途に応じて分子量分布 (Mw / Mn) を容易に制御することができる。重量平均分子量が 1×10^4 以上 ~ 5×10^5 未満のポリエチレンとしては、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、及び線状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これら重量平均分子量が 1×10^4 以上 ~ 5×10^5 未満のポリエチレンは、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-オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。係る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を用いるのが有効である。ポリエチレン組成物としては、限定的ではないが、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 ~ 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物がより好ましい。

20

【0021】

30

(a-3) 分子量分布

超高分子量ポリエチレン及びポリエチレン組成物の分子量分布Mw / Mnは限定的でないが、5 ~ 300が好ましく、10 ~ 100がより好ましい。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、Mw / Mnが300超だと低分子量成分が多過ぎて強度低下を招く。Mw / Mnは分子量分布の尺度として用いられるものであり、この値が大きいほど分子量分布の幅は拡大する。すなわちポリエチレンがエチレンホモポリマー又はエチレン・-オレフィン共重合体の場合、Mw / Mnはその分子量分布の広がりを示し、その値が大きいほど分子量分布は広がっている。エチレンホモポリマー及びエチレン・-オレフィン共重合体のMw / Mnは、これらを多段重合により調製することにより適宜調整することができる。多段重合法としては、一段目で高分子量成分を重合し、次いで二段目で低分子量成分を重合する二段重合が好ましい。ポリエチレンがポリエチレン組成物の場合、Mw / Mnが大きいほど配合する各ポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、またMw / Mnが小さいほど各ポリオレフィンの重量平均分子量の差が小さい。ポリエチレン組成物のMw / Mnは、各成分の分子量や混合割合を調整することにより適宜調整することができる。

40

【0022】

(b) ポリプロピレン

ポリプロピレンは、その重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつJIS K7121に基づき走査型示差熱量計 (DSC) により $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定される融点 (結晶融解温度: T_m) が163 $^{\circ}\text{C}$ 以上である必要がある。重量平均分子量が 5×10^5 未満であるか、又は融点 (T_m) が163 $^{\circ}\text{C}$ 未満のポリプロピレンを使用すると、シート形成時にポリプロピレンの分散性

50

が悪化することにより、ポリオレフィン微多孔膜表面の微視的な凹凸が大きくなるため、膜厚の変動が大きくなる。ポリプロピレンのMFR(230、2.16kg荷重)は2.0以下であるのが好ましい。MFRが2.0を超えると、シート形成時にポリプロピレンの分散性が悪化することがある。

【0023】

ポリプロピレンの含有量は、ポリオレフィン組成物全体の20重量%以下であるのが好ましい。ポリプロピレンを含まなければメルトダウン温度が向上せず、ポリプロピレンの含有量が20重量%を超えると膜厚の均一性が悪化する恐れがある。

【0024】

ポリプロピレンの種類に特に限定はなく、プロピレン単独重合体又はプロピレンと他の-オレフィンとの共重合体のいずれでもよいが、プロピレン単独重合体が好ましい。共重合体としてはランダム共重合体又はブロック共重合体のいずれも用いることができ、-オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等が挙げられる。なおこれらのポリプロピレンは、重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により3~20/minの昇温速度で測定される融点(T_m)が163以上である限り、プロピレン単独重合体同士、ランダム共重合体同士又はブロック共重合体同士であって重量平均分子量が異なるものを二種以上用いてもよいし、プロピレン単独重合体、ランダム共重合体及びブロック共重合体のうちから二種以上選ばれたものを用いてもよい。

【0025】

[2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(a) 上記超高分子量ポリエチレン又はポリエチレン組成物、ポリプロピレン及び溶剤を溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程、(b) ポリオレフィン溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状シートを形成する工程、(c) 延伸・溶剤除去工程、及び(d) 得られた膜を乾燥する工程を含む。更に(a)~(d)の工程の後、必要に応じて(e) 熱処理、(f) 電離放射による架橋処理、(g) 親水化処理等を行ってもよい。

【0026】

(a) ポリオレフィン溶液の調製工程

まず上記超高分子量ポリエチレン又はポリエチレン組成物、ポリプロピレン及び溶剤を溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する。ポリオレフィン溶液には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、無機充填材等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。例えば孔形成剤として微粉珪酸を添加することができる。

【0027】

溶剤としては室温で液状の液体溶剤を用いるのが好ましい。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又は環式の炭化水素、及び沸点がこれらに対応する鉛油留分、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を用いることができる。液体溶剤含有量が安定なゲル状シートを得るために、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いるのが好ましい。なお加熱溶融混練状態においてはポリエチレンと混和状態になるが、室温では固体状の固体溶剤を液体溶剤に混合してもよい。このような固体溶剤として、ステアリルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等を使用することができる。なお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。

【0028】

液体溶剤の粘度は25において30~500cStであるのが好ましく、50~200cStであるのがより好ましい。25における粘度が30cSt未満では発泡し易く、混練が困難である。一方500cSt超では液体溶剤の除去が困難である。

【0029】

10

20

30

40

50

溶融混練の方法は特に限定されないが、通常は二軸押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリオレフィンの高濃度溶液を調製するのに適する。溶融温度はポリオレフィンの融点 + 10 ~ + 100 が好ましい。通常は 160 ~ 230 であり、180 ~ 220 であるのが好ましい。係る融点についても、上記[1](b)でポリプロピレンについて述べたのと同じく、JIS K7121に基づき示差走査熱量測定 (DSC) により求められる値を言う。溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。溶融混練にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0030】

ポリオレフィン溶液中、ポリオレフィンと液体溶剤との配合割合は、両者の合計を 100 重量 % として、ポリオレフィンが 1 ~ 50 重量 %、好ましくは 20 ~ 40 重量 % である。ポリオレフィンが 1 重量 % 未満ではゲル状成形物を形成する際にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、ゲル状成形物の成形性及び自己支持性が低下する。一方 50 重量 % を超えるとゲル状成形物の成形性が低下する。

【0031】

(b) ゲル状シートの形成工程

押出機内で溶融混練したポリオレフィン溶液を直ちに又は一旦ペレット化した後 ダイから押し出す。ダイとしては、通常は長方形の口金形状をしたシート用ダイを用いるが、二重円筒状の中空状ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シート用ダイの場合、ダイのギャップは通常 0.1 ~ 5 mm であり、押し出し時にはこれを 140 ~ 250 に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は 0.2 ~ 15 m / 分であるのが好ましい。

【0032】

このようにしてダイから押し出した溶液を冷却することによりゲル状シートを形成する。冷却は少なくともゲル化温度までは 50 / 分以上 の速度で行うのが好ましい。また 25 以下まで冷却するのが好ましい。このようにしてポリオレフィンが溶剤によってミクロに相分離された構造を固定化することができる。一般に冷却速度が遅いと得られるゲル状シートの高次構造が粗くなり、それを形成する擬似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと密な細胞単位となる。冷却速度が 50 / 分未満では結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状シートとなりにくい。冷却方法としては冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。

【0033】

(c) 延伸・溶剤除去工程

次いで、得られたゲル状シートを 同時二軸延伸 した後液体溶剤を除去するか、ゲル状シートを同時二軸延伸 した後液体溶剤を除去しさらに延伸する。

【0034】

同時二軸延伸 は、ゲル状シートを加熱後、通常のテンター法によって所定の倍率で行う。延伸により機械的強度が向上する。

【0035】

延伸倍率は、面倍率で 9 倍以上とし、面倍率で 25 倍以上とするのが好ましい。面倍率で 9 倍以上とすることにより、突刺強度が向上する。一方面倍率を 400 倍超とすると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

【0036】

延伸温度は、ポリエチレンがホモポリマー又はエチレン - オレフィン共重合体の場合、その融点 + 10 以下にすることのが好ましく、結晶分散温度から結晶融点未満の範囲にするのがより好ましい。延伸温度が融点 + 10 を超えるとポリエチレンが溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。また延伸温度が結晶分散温度未満ではポリエチレンの軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。但し逐次延伸又は多段延伸を行う場合は、一次延伸を結晶分散温度未満で行ってもよい。ここで結晶分散温度とは、ASTM D 4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値を言う。ボ

10

20

30

40

50

リエチレンの結晶分散温度は、一般的に90 ℃である。

【0037】

ポリエチレンが他のポリオレフィンを含むポリエチレン組成物である場合、延伸温度は、係る組成物が含むポリエチレンの結晶分散温度以上～結晶融点+10 ℃以下の範囲にするのが好ましい。係るポリエチレン組成物を用いる場合、本発明では延伸温度を通常は100～140 ℃、好ましくは110～120 ℃にする。

【0038】

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たり、比較的低温で一次延伸した後さらに高温で二次延伸する逐次延伸又は多段延伸をしたりすることができる。膜厚方向に温度分布を設けて延伸することにより一般的に機械的強度に優れたポリオレフィン微多孔膜が得られる。その方法としては、例えば特開平7-188440号に開示の方法を適用することができる。

10

【0039】

液体溶剤の除去（洗浄）には洗浄溶媒を用いる。ポリエチレン相は溶剤と相分離しているので、液体溶剤を除去すると多孔質の膜が得られる。液体溶剤の除去（洗浄）は、公知の洗浄溶媒を用いて行うことができる。公知の洗浄溶媒としては、例えば塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル、メチルエチルケトン等の易揮発性溶媒が挙げられる。また洗浄溶媒としては、上記公知の洗浄溶媒の他に、特開2002-256099号に開示されている、25 ℃における表面張力が24mN/m以下になる洗浄溶媒を用いることができる。このような表面張力を有する洗浄溶媒を用いることにより、洗浄後の乾燥時に微多孔内部で生じる気-液界面の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制することができ、その結果ポリオレフィン微多孔膜の空孔率及び透過性が一層向上する。

20

【0040】

洗浄方法は、ゲル状シートを洗浄溶媒に浸漬する方法、ゲル状シートに洗浄溶媒をシャワーする方法、又はこれらの組合せによる方法等により行うことができる。洗浄溶媒は、ゲル状シート100重量部に対し300～30000重量部使用するのが好ましい。洗浄溶媒による洗浄は、残留した液体溶剤がその添加量に対して1重量%未満になるまで行うのが好ましい。

30

【0041】

(d) 膜の乾燥工程

延伸及び溶剤除去により得られた膜を、加熱乾燥法又は風乾法等により乾燥することができる。乾燥温度は、ポリエチレンの結晶分散温度以下の温度であるのが好ましく、特に結晶分散温度より5 ℃以上低い温度であるのが好ましい。

【0042】

乾燥処理により、ポリオレフィン微多孔膜中に残存する洗浄溶媒の含有量を5重量%以下にするのが好ましく（乾燥後の膜重量を100重量%とする）、3重量%以下にするのがより好ましい。乾燥が不十分で膜中に洗浄溶媒が多量に残存していると、後の熱処理で空孔率が低下し、透過性が悪化するので好ましくない。

40

【0043】

(e) 熱処理工程

洗浄溶媒除去後に熱処理を行うのが好ましい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。熱処理方法としては、熱延伸処理、熱固定処理又は熱収縮処理のいずれの方法を用いてもよく、これらはポリオレフィン微多孔膜に要求される物性に応じて適宜選択される。これらの熱処理は、ポリオレフィン微多孔膜の融点以下、好ましくは60以上融点-10 ℃以下で行う。

【0044】

熱延伸処理は、通常用いられるテンター方式、ロール方式又は圧延方式により行い、少なくとも一方向に延伸倍率1.01～2.0倍で行うのが好ましく、1.01～1.5倍で行うのがより

50

好ましい。

【0045】

熱固定処理は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式により行う。また熱収縮処理は、テンター方式、ロール方式若しくは圧延方式により行うか、又はベルトコンベア若しくはフローティングを用いて行ってもよい。なお熱収縮処理は、少なくとも一方向に50%以下の範囲で行うのが好ましく、30%以下の範囲で行うのがより好ましい。

【0046】

なお上述の熱延伸処理、熱固定処理及び熱収縮処理を多数組み合せて行ってもよい。特に熱固定処理後に熱延伸処理を行うと、得られるポリオレフィン微多孔膜の透過性が向上するとともに、孔径が拡大する。また熱延伸処理後に熱収縮処理を行うと、低収縮率で高強度のポリオレフィン微多孔膜が得られるため好ましい。

10

【0047】

(f) 膜の架橋処理工程

延伸・溶剤除去により得られた膜を加熱乾燥法、風乾法等により乾燥したポリオレフィン微多孔膜に対して電離放射により架橋処理を施すのが好ましい。電離放射線としては 線、線、線、電子線等が用いられ、0.1 ~ 100 Mradの電子線量、及び100 ~ 300 kVの加速電圧により行うことができる。これによりメルトダウン温度を向上させることができる。

【0048】

(g) 親水化処理工程

20

延伸・溶剤除去により得られたポリオレフィン微多孔膜に親水化処理を施してもよい。親水化処理としては、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。なおモノマーグラフト処理は電離放射後に行うのが好ましい。

【0049】

界面活性剤を使用する場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤又は両イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤を使用するのが好ましい。界面活性剤を使用する場合、界面活性剤を水溶液にするか又はメタノール、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の溶液にして、ディッピングするか、又はドクターブレードを用いる方法により親水化する。

【0050】

30

得られた親水化微多孔膜を乾燥する。このとき透過性を向上させるため、ポリオレフィン微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止しながら熱処理するのが好ましい。収縮を防止しながら熱処理する方法としては、例えば延伸しながら熱処理する方法が挙げられる。

【0051】

[3] ポリオレフィン微多孔膜

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有する。

(1) 膜厚変動率が15%以下である。膜厚変動率が15%を超えると、電池セパレーターとして用いた場合に短絡が発生したり、歩留まりの低下によって電池生産性が低下したりする恐れがある。

本発明の好ましい実施態様によるポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有する。

40

(2) 空孔率は25 ~ 80%である。空孔率が25%未満では良好な透気度が得られない。一方80%を超えると電池安全性とインピーダンスのバランスがとれなくなる。

(3) 透気度は20 ~ 550秒 / 100ccである（膜厚16 μm 換算）。透気度が20 ~ 550秒 / 100ccであることにより電池容量が大きくなり、電池のサイクル特性も良好となる。透気度が550秒 / 100ccを超えると、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして用いた場合に、電池容量が小さくなる。一方透気度が20秒 / 100cc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ない。

(4) 突刺強度は2450 mN / 16 μm 以上である。突刺強度が2450 mN / 16 μm 未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして電池に組み込んだ場合に短絡が発生する恐れがある。

50

(5) 105 8時間暴露後の熱収縮率は機械方向 (MD) 及び垂直方向 (TD) ともに 5 % 以下である。熱収縮率が 5 % を超えるとポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレーターとして用いた場合、発熱するとセパレーター端部が収縮し、短絡が発生する可能性が高くなる。

(6) シャットダウン温度は 120 ~ 140 である。

(7) メルトダウン温度は 165 以上、好ましくは 165 ~ 190 である。

【 0 0 5 2 】

このように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚均一性に優れているので、電池用セパレーター、フィルター等として好適に使用できる。なおポリオレフィン微多孔膜の膜厚は用途に応じて適宜選択しうるが、例えば電池用セパレーターとして使用する場合は 5 ~ 200 μm にするのが好ましい。

【 0 0 5 3 】

【実施例】

本発明を以下の実施例により更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。

【 0 0 5 4 】

[ポリプロピレンの融点 (T_m) 測定方法]

JIS K7121に準じて求めた。約10mgの試料を予め精秤したアルミニウム製サンプルパンに入れ、次いで試料を入れたサンプルパンの質量を精秤して、サンプルパン質量との差を試料質量とした。試料を入れたサンプルパンを走査型示差熱量計 (Perkin Elmer, Inc. 製、DSC - System7型) の試料ホルダー内に静置し、窒素雰囲気下において 190 / 10 分間の熱処理を行った後、40 まで 10 / min で冷却した。続いて 40 / 2 分間保持した後、10 / min の昇温速度で 190 まで昇温した。昇温過程で得られた DSC 曲線 (溶融曲線) について、85 ~ 175 の範囲に直線ベースラインを設定し、係る直線ベースラインに対して高さが最大となる点の温度を融点 (T_m) とした。

【 0 0 5 5 】

実施例 1

重量平均分子量 (M_w) が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 25重量%、 M_w が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 65重量%、及び M_w が 5.9×10^5 であり且つ融点が 163.2 のプロピレン単独重合体 [MFR (230、2.16kg荷重) : 0.5] 10重量% からなるポリオレフィン組成物 (UHMWPE 及び HDPE からなるポリエチレン組成物について、 M_w / M_n は 18 であり、融点は 135 であり、結晶分散温度は 90 である) 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]メタンをポリオレフィン組成物 100重量部当たり 0.25重量部 ドライブレンドしたポリオレフィン組成物を得た。得られたポリオレフィン組成物 30重量部を二軸押出機 (内径 58 mm、L/D = 42、強混練タイプ) に投入し、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 [35 cst (40)] 70重量部を供給し、230 及び 200 rpm の条件で溶融混練して、押出機内でポリオレフィン溶液を調製した。続いてこのポリオレフィン溶液を押出機の先端に設置された T ダイから押し出し、0 に温調された冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートについて、テンター延伸機を用いて 115 で機械方向 (MD) 及び垂直方向 (TD) ともに 5 倍となるように同時二軸延伸し、延伸膜を得た。得られた延伸膜を 20 cm × 20 cm のアルミニウム製の枠に固定し、25 に温調された塩化メチレン [表面張力 27.3 mN/m (25)、沸点 40.0] を含有する洗浄槽中に浸漬し、100 rpm で 3 分間 揺動させながら洗浄した。得られた膜を室温で風乾した後、テンターに膜を保持しながら 120 で 10 分間 熱固定処理することによりポリオレフィン微多孔膜を作製した。

【 0 0 5 6 】

実施例 2

ポリプロピレンとして、 M_w が 6.1×10^5 であり且つ融点が 164.5 のプロピレン単独重合体 [MFR (230、2.16kg荷重) : 0.5] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン

10

20

30

40

50

微多孔膜を作製した。

【 0 0 5 7 】

実施例 3

ポリプロピレンとして、 M_w が 8.6×10^5 であり且つ融点が166.8 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 0.4] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

【 0 0 5 8 】

実施例 4

ポリプロピレンとして、 M_w が 5.7×10^5 であり且つ融点が164.1 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 0.5] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

10

【 0 0 5 9 】

比較例 1

ポリオレフィン組成物として、UHMWPE (M_w : 2.0×10^6) 25重量 % 及びHDPE (M_w : 3.5×10^5) 75重量 % からなるポリエチレン組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

10

【 0 0 6 0 】

比較例 2

ポリプロピレンとして、 M_w が 6.8×10^5 であり且つ融点が162.4 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 0.4] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

20

【 0 0 6 1 】

比較例 3

ポリプロピレンとして、 M_w が 5.9×10^5 であり且つ融点が161.4 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 0.5] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

20

【 0 0 6 2 】

比較例 4

ポリプロピレンとして、 M_w が 3.8×10^5 であり且つ融点が163.2 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 1.4] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

30

【 0 0 6 3 】

比較例 5

ポリプロピレンとして、 M_w が 2.4×10^5 であり且つ融点が163.3 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 7.0] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

30

【 0 0 6 4 】

比較例 6

ポリプロピレンとして、 M_w が 3.5×10^5 であり且つ融点が142.7 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 1.3] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

40

【 0 0 6 5 】

比較例 7

ポリプロピレンとして、 M_w が 2.3×10^5 であり且つ融点が144.3 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 7.0] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィン微多孔膜を作製した。

40

【 0 0 6 6 】

比較例 8

ポリプロピレンとして、 M_w が 1.1×10^5 であり且つ融点が160.1 のプロピレン単独重合体 [MFR (230 、 2.16kg荷重) : 50.0] を用いた以外は実施例 1 と同様にポリオレフィ

50

ン微多孔膜を作製した。

【0067】

実施例1～4及び比較例1～8で得られたポリオレフィン微多孔膜の物性を以下 の方法で測定した。

・平均膜厚：ポリオレフィン微多孔膜の垂直方向（TD）に30 cmの長さにわたって5 mm間隔で接触厚み計により測定した値を平均した。

・膜厚変動_t：平均膜厚測定時のデータから算出した標準偏差。

・膜厚変動率：膜厚変動_tを平均膜厚で除した値を百分率で表した。

・透気度：膜厚T₁のポリオレフィン微多孔膜に対してJIS P8117に準拠して測定した透気度P₁を、式：P₂ = (P₁ × 16) / T₁により、膜厚を16 μmとしたときの透気度P₂に換算した

10

。

・空孔率：重量法により測定した。

・突刺強度：先端が球面（曲率半径R：0.5 mm）の直径1 mmの針で、膜厚T₁のポリオレフィン微多孔膜を2 mm/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L₁を、式：L₂ = (L₁ × 16) / T₁により、膜厚を16 μmとしたときの最大荷重L₂に換算し、突刺強度とした。

・熱収縮率：ポリオレフィン微多孔膜を105℃で8時間暴露したときの機械方向（MD）、垂直方向（TD）の収縮率をそれぞれ測定した。

・シャットダウン温度：所定温度に加熱することによって、透気度が10万秒/100cc以上となる温度として測定した。

・メルトダウン温度：所定温度に加熱することによって、膜が溶融して破膜する温度として測定した。

【0068】

【表1】

20

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
ポリオレフィン組成物						
超高分子量ポリエチレン	分子量 (Mw)	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	
	含有量 (wt%)	25	25	25	25	
高密度ポリエチレン	分子量 (Mw)	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5	
	含有量 (wt%)	65	65	65	65	
ポリプロピレン	分子量 (Mw)	5.9×10^5	6.1×10^5	8.6×10^5	5.7×10^5	
	含有量 (wt%)	10	10	10	10	
	融点 (°C)	163.2	164.5	166.8	164.1	10
	MFR (230°C、2.16kg)	0.5	0.5	0.4	0.5	
混練条件						
溶液中のPO組成物濃度 ⁽¹⁾ (wt%)		30	30	30	30	
温度 (°C)		230	230	230	230	
延伸条件						
延伸温度 (°C)		115	115	115	115	
延伸倍率 (MD×TD) ⁽²⁾		5×5	5×5	5×5	5×5	
熱固定条件	温度 (°C)	120	120	120	120	
	時間 (分)	10	10	10	10	20
微多孔膜の物性						
平均膜厚 (μm)		13.7	18.2	17.7	16.7	
膜厚変動 σ_t (μm)		1.7	2.1	2.3	2.2	
膜厚変動率 ⁽³⁾ (%)		12.6	11.7	13.2	13.3	
空孔率 (%)		31.7	43.5	45.5	41.0	
透気度 (sec/100cc/16 μm)		319	263	251	269	
突刺強度 (mN/16 μm)		4309	2924	3463	2851	
熱収縮率	MD (%)	4.7	4.4	4.9	4.2	
	TD (%)	4.4	4.0	4.6	3.9	
シャットダウン温度 (°C)		135	135	135	135	30
メルトダウン温度 (°C)		170	170	170	170	

表 1 つづき

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
ポリオレフィン組成物						
超高分子量ポリエチレン	分子量 (Mw)	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	
	含有量 (wt%)	25	25	25	25	
高密度ポリエチレン	分子量 (Mw)	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5	
	含有量 (wt%)	75	65	65	65	
ポリプロピレン	分子量 (Mw)	—	6.8×10^5	5.9×10^5	3.8×10^5	
	含有量 (wt%)	—	10	10	10	
	融点 (°C)	—	162.4	161.4	163.2	
	MFR (230°C、2.16kg)	—	0.4	0.5	1.4	10
混練条件						
溶液中のPO組成物濃度 ⁽¹⁾ (wt%)		30	30	30	30	
温度 (°C)		230	230	230	230	
延伸条件						
延伸温度 (°C)		115	115	115	115	
延伸倍率 (MD×TD) ⁽²⁾		5×5	5×5	5×5	5×5	
熱固定条件	温度 (°C)	120	120	120	120	
	時間 (分)	10	10	10	10	
微多孔膜の物性						20
平均膜厚 (μm)		20.5	20.5	20.9	21.4	
膜厚変動 σ_t (μm)		0.8	3.5	3.6	4.1	
膜厚変動率 ⁽³⁾ (%)		3.9	17.1	17.2	19.1	
空孔率 (%)		46.4	36.0	45.6	37.5	
透気度 (sec/100cc/16 μm)		232	417	233	308	
突刺強度 (mN/16 μm)		3156	2872	4016	2877	
熱収縮率	MD (%)	8.1	3.0	2.8	2.6	
	TD (%)	6.6	2.8	2.6	2.1	
シャットダウン温度 (°C)		135	135	135	135	
メルトダウン温度 (°C)		160	165	165	165	

30

表 1 つづき

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
ポリオレフィン組成物						
超高分子量ポリエチレン	分子量 (Mw)	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	
	含有量 (wt%)	25	25	25	25	
高密度ポリエチレン	分子量 (Mw)	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5	
	含有量 (wt%)	65	65	65	65	
ポリプロピレン	分子量 (Mw)	2.4×10^5	3.5×10^5	2.3×10^5	1.1×10^5	
	含有量 (wt%)	10	10	10	10	
	融点 (°C)	163.3	142.7	144.3	160.1	
	MFR (230°C, 2.16kg)	7.0	1.3	7.0	50.0	10
混練条件						
溶液中のPO組成物濃度 ⁽¹⁾ (wt%)		30	30	30	30	
温度 (°C)		230	230	230	230	
延伸条件						
延伸温度 (°C)		115	115	115	115	
延伸倍率 (MD×TD) ⁽²⁾		5×5	5×5	5×5	5×5	
熱固定条件	温度 (°C)	120	120	120	120	
	時間 (分)	10	10	10	10	
微多孔膜の物性						20
平均膜厚 (μm)		28.5	20.8	19.5	21.6	
膜厚変動 σ_t (μm)		6.2	3.8	5.4	7.4	
膜厚変動率 ⁽³⁾ (%)		21.8	18.3	27.7	34.2	
空孔率 (%)		51.3	41.4	34.1	35.0	
透気度 (sec/100cc/16 μm)		217	590	529	397	
突刺強度 (mN/16 μm)		2136	2803	3587	3636	
熱収縮率 MD(%)		3.2	3.2	3.3	2.3	
TD(%)		2.3	2.8	3.0	2.3	
シャットダウン温度 (°C)		135	135	135	135	
メルトダウン温度 (°C)		165	165	165	165	
						30

【0069】

注：(1) 溶液中のポリオレフィン組成物濃度

(2) MD；機械方向、TD；垂直方向

(3) 膜厚変動 t / 平均膜厚 × 100

【0070】

表1に示すように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、特に膜厚変動率が小さく、それとともに透気度、空孔率、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のバランスに優れている。一方比較例1のポリオレフィン微多孔膜はポリプロピレンを含まないため、実施例1～4と比較して熱収縮率が大きく、メルトダウン温度が低い。また比較例2～8のポリオレフィン微多孔膜は、ポリプロピレンのMwが 5×10^5 未満であるか、ポリプロピレンの融点が163 未満であるか、又はその両方であるため、実施例1～4と比較して膜厚変動率が劣っていた。

【0071】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、(a) ポリエチレン、及び(b) 重量平均分子量が 5×10^5 以上であり、かつ走査型示差熱量計により3～20 / minの昇温速度で測定される融点が163 以上であるポリプロピレンを含むので、膜厚の均一性、耐熱性、機械的特性、透過性、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れている。得られたポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして用い

40

50

ることにより、容量特性、サイクル特性、低温域での放電特性等の電池特性だけでなく、耐熱性、耐圧縮性等の電池安全性及び電池生産性をも含めた全ての向上が可能になる。

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05-234578 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00, 9/26

H01M 2/16

C08L 23/04-23/16