

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5061243号  
(P5061243)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>B 3 2 B</b> 5/18 (2006.01)	B 3 2 B	5/18
<b>B 3 2 B</b> 27/32 (2006.01)	B 3 2 B	27/32 E
<b>H O 1 M</b> 2/16 (2006.01)	H O 1 M	2/16 P
	H O 1 M	2/16 L

請求項の数 7 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-528584 (P2010-528584)	(73) 特許権者	510157580
(86) (22) 出願日	平成20年10月10日(2008.10.10)		東レバッテリーセパレータフィルム株式会社
(65) 公表番号	特表2011-500354 (P2011-500354A)		栃木県那須塩原市井口1190番13
(43) 公表日	平成23年1月6日(2011.1.6)	(74) 代理人	100071010
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/068915		弁理士 山崎 行造
(87) 国際公開番号	W02009/048175	(72) 発明者	菊地 慎太郎
(87) 国際公開日	平成21年4月16日(2009.4.16)		337-0017 埼玉県さいたま市見沼
審査請求日	平成22年6月14日(2010.6.14)		区風渡野109-14
(31) 優先権主張番号	11/871,584	(72) 発明者	滝田 耕太郎
(32) 優先日	平成19年10月12日(2007.10.12)		329-2735 栃木県那須塩原市太夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)		塚200-8 ラフィネ中里3-202
(31) 優先権主張番号	11/934,491	審査官	岸 進
(32) 優先日	平成19年11月2日(2007.11.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小孔性膜及びその製造及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンとポリプロピレンを含み、3,500 mN以上のピン破裂強度、700秒/cm<sup>3</sup>以下の熱圧縮後の空気透過性、及び20%以下の熔融状態における最大収縮率を有し、前記膜がそれぞれ接合している少なくとも1つの第一微小孔性膜及び少なくとも1つの第二微小孔性膜を含み、前記第一微小孔性膜層が前記第一微小孔性膜層の重量に基づいて、(a) 4.5 × 10<sup>-5</sup> 乃至 6.5 × 10<sup>-5</sup> の範囲のMw及び2乃至10の範囲のMWDを有する第一ポリエチレンを40乃至60%、(b) 1.1 × 10<sup>-6</sup> 乃至 5 × 10<sup>-6</sup> の範囲のMw及び2乃至10の範囲のMWDを有する第二ポリエチレンを5乃至12%、(c) 0.9 × 10<sup>-6</sup> 乃至 2 × 10<sup>-6</sup> の範囲のMw、1.5乃至10の範囲のMWD、及び105 J/g以上125 J/g以下のHmを有する第一ポリプロピレンを25乃至40%、及び(d) 4 × 10<sup>-5</sup> 乃至 7.5 × 10<sup>-5</sup> の範囲のMw、2乃至20の範囲のMWD、及び90 J/g以上105 J/g未満のHmを有する第二ポリプロピレンを10乃至30%含み、並びに、前記第二微小孔性膜層が、前記第二微小孔性膜層の重量に基づいて(a) 4.5 × 10<sup>-5</sup> 乃至 5 × 10<sup>-5</sup> の範囲のMw及び2乃至10の範囲のMWDを有する第二層の第一ポリエチレンを70乃至85%と、(a') 1.1 × 10<sup>-6</sup> 乃至 5 × 10<sup>-6</sup> の範囲のMw及び2乃至10の範囲のMWDを有する第二ポリエチレンを15乃至30%含む、多層微小孔性膜。

【請求項2】

前記膜が、前記第一微小孔性膜層の重量に基づいて、

(a)  $1.0 \times 10^6$  未満の  $M_w$  を有する第一ポリエチレンを 30 乃至 65 %、(b)  $1.0 \times 10^6$  以上の  $M_w$  を有する第二ポリエチレンを 5 乃至 15 %、(c)  $0.8 \times 10^6$  以上の  $M_w$  及び  $80 \text{ J/g}$  以上の  $H_m$  を有する第一ポリプロピレンを 20 乃至 40 %、及び (d)  $0.8 \times 10^6$  未満の  $M_w$  及び  $80 \text{ J/g}$  以上の  $H_m$  を有する第二ポリプロピレンを含む第三の微小孔性層を含み、第二微小孔性膜層が第一微小孔性膜層と第三微小孔性膜層の間にある、請求項 1 に記載の多層微小孔性膜。

【請求項 3】

前記膜が  $3 \mu\text{m}$  以上の厚みを有し、 $150$  以上のメルトダウン温度の 1 つ以上を有し、20 % 以下の熔融状態における最大収縮率を有し、 $400 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$  以下の空気透過性を有し、25 乃至 80 % の孔隙率を有し、少なくとも 1 つの水平方向における引張り強度が  $40,000 \text{ kPa}$  であり、引っぱり伸びが 100 % 以上であり、少なくとも 1 つの水平方向における熱収縮率が 12 % 以下であり、熱圧縮後の厚み変化が 10 % 以下であり、電解液吸収速度が 1.5 以上であり、又は表面粗さが  $3 \times 10^2 \text{ nm}$  以上である、請求項 2 に記載の多層微小孔性膜。

【請求項 4】

2 層又は 3 層膜である、請求項 1、2、及び 3 のいずれかに記載の多層微小孔性膜。

【請求項 5】

第一微小孔性膜層と第二微小孔性膜層とが、第一 / 第二；第一 / 第二 / 第一；第一 / 第二 / 第一 / 第二、又は第一 / 第二 / 第一 / 第二 / 第一の順で積層され、お互いに面接合している、請求項 4 の多層微小孔性膜。

【請求項 6】

第二微小孔性膜層が第一微小孔性膜層よりも多くの第一ポリエチレンを含み、多層微小孔性膜中の第一ポリエチレンの総量が多層微小孔性膜の重量に基づいて、少なくとも 37.5 % である、請求項 5 の多層微小孔性膜。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの陽極及び少なくとも 1 つの陰極、電解液、及び陽極と陰極の間に位置するバッテリーセパレーターを含み、前記バッテリーセパレーターは、請求項 1 に記載の多層微小孔性膜を含み、前記多層微小孔性膜が  $3,500 \text{ mN}$  以上のピン破裂強度、 $700 \text{ 秒} / \text{cm}^3$  以下の熱圧縮後の空気透過性、及び 20 % 以下の熔融状態における最大収縮率を有する、バッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はバッテリーセパレーターとして用いた時に、高い透過性及び耐熱性だけでなく、優れた電気化学的安定性と、低い熱収縮率を含む重要な性質を好適なバランスで有する多層微小孔性膜に関する。この多層微小孔性膜は良好な機械的強度、電解液吸収、及び圧縮耐性性質を有する。本発明はそのような多層微小孔性膜を製造する方法、そのような微小孔性膜を含むバッテリーセパレーター、及びそのようなバッテリーセパレーターを用いたバッテリーにも関する。

【背景技術】

【0002】

微小孔性ポリオレフィン膜は一次バッテリー、並びにリチウムイオン二次バッテリー、リチウム - ポリマー二次バッテリー、ニッケル - 水素二次バッテリー、ニッケル - カドミウム二次バッテリー、ニッケル - 亜鉛二次バッテリー、銀 - 亜鉛二次バッテリー等の二次バッテリーのセパレーターとして有用である。微小孔性ポリオレフィン膜がバッテリーセパレーターとして、特にリチウムイオンバッテリーに用いられたときに、この膜の性能は、バッテリーの性質、生産性、及び安全性に有意に影響を与える。即ち、この微小孔性ポリオレフィン膜は、好適な機械的性質、熱安定性、透過性、寸法安定性、シャットダウン性質、メルトダウン性質を有していなければならない。そのようなバッテリーは、特にバッテリーが製造、充電、再充電、及び / 又は貯蔵の間に高温に曝されたときに、

改善されたバッテリーの安全性を示すように、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を有していなければならない。セパレーターの透過性を改善すると、通常、バッテリーの貯蔵性質も改善する。高いシャットダウン速度はバッテリーの安全性、特にバッテリーがオーバーチャージで使用されたときに、好ましい。バッテリーの電極の凹凸がセパレーターを傷つけて、製造の間にショートすることがあるので、ピン破裂強度を改善することも好ましい。コア上にフィルムを巻くときに、厚みのばらつきが製造を困難にすることから、厚みの均一性を改善することも好ましい。厚みにばらつきがあると、バッテリー中に非等方性温度のばらつきが生じて、セパレーターが相対的に薄いところに、バッテリーホットスポット（高温の領域）を生じる。

【0003】

10

通常、ポリエチレン（即ち、膜がポリエチレン、又は主にポリエチレンからなる）のみを含む微小孔性膜は低いメルトダウン温度を有し、ポリプロピレンのみを含む微小孔性膜は高いシャットダウン温度を有する。即ち、ポリエチレン及びポリプロピレンを主成分として含む微小孔性膜が改善されたバッテリーセパレーターとして提案されてきた。それゆえ、ポリエチレンレジン及びポリプロピレンレジンから形成された微小孔性膜及びポリエチレンとポリプロピレンとを含む多層微小孔性膜を提供することが望まれている。

【0004】

J P 7 - 2 1 6 1 1 8 A は好適なシャットダウン性質及び機械的強度を有するバッテリーセパレーターを開示する。この出願公報は2つの細孔性層を有する多層性細孔性フィルムを含むバッテリーセパレーターを開示する。この両方の層はポリエチレン及びポリプロピレンを含むことができるが、相対量が異なる。例えば、第一の微小孔性層においてポリエチレンのパーセンテージは、ポリエチレンとポリプロピレンの重量に基づいて、0乃至20%であり、第二微小孔性層では21乃至60wt%である。両微小孔性層におけるポリエチレンの総量はこの多層微小孔性膜に重量に基づいて、2乃至40wt%である。

20

【0005】

J P 1 0 - 1 9 5 2 1 5 A は許容可能なシャットダウン及びピン引き抜き性質を有する比較的薄いバッテリーセパレーターを開示する。「ピン引き抜き」とはドーナツ型の積層体を形成する、ピンの周りに巻きつけられた、セパレーター、陽極シート、及び陰極シート、の積層体からピンを引き抜く容易さを意味する。この多層細孔性フィルムはポリエチレン及びポリプロピレンを含むが相対量が異なる。内部層のポリエチレンのパーセンテージは、ポリエチレンとポリプロピレンの総重量に基づいて、0乃至20wt%であり、外部層は61乃至100wt%である。

30

【0006】

J P 1 0 - 2 7 9 7 1 8 A はバッテリーがオーバーチャージしたときに、リチウムバッテリーにおいて温度上昇を起こしにくいセパレーターを開示する。このセパレーターはポリエチレンとポリプロピレンとから作られた多層性の細孔性フィルムから作られ、各層におけるポリエチレンとポリプロピレンの相対量が異なる。このフィルムはポリエチレン含量の少ない層の重量に基づいて、0乃至20wt%のポリエチレンを含む、ポリエチレンを低含有層を有する。第二の層はメルトインデックスが3以上のポリエチレンを0.5%以上含み、この層の重量に基づいて、61乃至100wt%のポリエチレン含量の、ポリエチレン高含有層である。

40

【0007】

微小孔性ポリオレフィン膜の透過性、ピン破裂強度、及びシャットダウン速度を改善することが望まれている。更に、微小孔性ポリマーオレフィン膜の厚みを改善して、バッテリーセパレーターとして用いたときに、ショートの可能性を減らすことも望まれている。特に、バッテリーセパレーターとして用いたときに、高い透過性及び耐熱性だけでなく、優れた電気化学的安定性及び低い熱収縮率を有する微小孔性膜を提供することが好ましい。

【発明の概要】

50

## 【 0 0 0 8 】

1つの態様において、本発明はポリエチレン及びポリプロピレンを含み、350 mN以上のピン破裂強度、700秒/cm<sup>3</sup>以下の熱圧縮後の空気透過性、及び20%以下の最大収縮率を有する多層微小孔性膜に関する。

## 【 0 0 0 9 】

他の態様において、本発明は多層微小孔性膜により形成されたバッテリーセパレーターに関する。他の態様において、本発明はそのような多層微小孔性膜から形成されたセパレーターを含むバッテリーに関する。

## 【 0 0 1 0 】

1つの態様において、本発明は第一層及び第二層を含む多層微小孔性膜に関する。この第一層は第一ポリオレフィン溶液から製造された第一層物質を含む。第二層は第二ポリオレフィン溶液から製造される第二層物質を含む。この多層微小孔性膜は即ち、2つの層を含み、任意で追加的な層を含むこともできる。例えば、この多層微小孔性膜は第一層に面接触している第二層に面接触している第三の層を更に含んでもよい。別の言葉で言えば、この第二層は第一層及び第三層の間にある中間層である。この態様では、通常、第一及び第三層は第一層物質を含み、第二層は第二層物質を含む。更なる他の態様において、この多層微小孔性膜は(第一層物質を含む)第一層が中間層となり、第二層と第三層が膜の外層(又はスキン)となる。この態様において、第二及び第三層は第二層物質を含むことができる。他の態様において、この膜は第一層物質を含む1つ以上の層と、第二層物質を含む1つ以上の第二層を含み、例えば、第二層物質を含む層の片面又は両面上に第一層物質がある。ここで、第一層物質はポリエチレンとポリプロピレンを含み、第二層物質はポリエチレンを含む。即ち、1つの態様において、第一層物質を含む少なくとも1つの層と第二層物質を含む少なくとも1つの層を含む。ここで、(i)第一層物質は、該物質の重量に基づいて、約30乃至約65%、例えば、約35乃至約60%の第一ポリエチレン、約5乃至約15%、例えば、約5乃至約12%の第二ポリエチレン、約20乃至約40%、例えば、約25乃至約40%の第一ポリプロピレン、及び約10乃至約30%、例えば、約10乃至約25%の第二ポリプロピレンを含む。(ii)第二層物質は、該物質の重量に基づいて、約60乃至約90%、例えば、約70%乃至85%の第一ポリエチレン及び約10乃至約40%、例えば、約15乃至約30%の第二ポリエチレンを含む。

## 【 0 0 1 1 】

1つの態様において、第一層物質は(a)約30乃至約65%、例えば、約35%乃至約60%の、 $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、 $4.5 \times 10^6$ 乃至約 $6.5 \times 10^5$ の範囲の重量平均分子量( $M_w$ )、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約3乃至約5の範囲の分子量分布( $M_w/M_n$ で定義されるMWD)を有する第一ポリエチレン、(b)約5乃至約15%、例えば、約5%乃至約12%の、 $1.0 \times 10^6$ 以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$ 乃至約 $5 \times 10^6$ の範囲の $M_w$ 、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約4乃至約6の範囲のMWDを有する第二ポリエチレン、(c)約20乃至約40%、例えば、約25乃至約40%の、 $0.8 \times 10^6$ 以上、例えば、約 $0.9 \times 10^6$ 乃至約 $2 \times 10^6$ の範囲の $M_w$ 、100以下、例えば、約1.5乃至約10、又は約2乃至約6の範囲のMWD、及び80 J/g以上、例えば、105 J/g以上乃至125 J/g以下の範囲、又は110 J/g乃至120 J/gの範囲の融解熱( $H_m$ )を有する第一ポリプロピレン、及び(d)約10乃至約30%、例えば、約10乃至約25%の、 $0.8 \times 10^6$ 未満、例えば、 $4 \times 10^5$ 乃至約 $7.5 \times 10^5$ の範囲の $mW$ 、100以下、約2乃至約20の範囲のMWD、及び80 J/g以上、例えば、約90以上105 J/g未満の $H_m$ を有する第二ポリプロピレンを含む。パーセンテージは第一層物質の重量に基づいている。第二層物質は(a)約60乃至約90%。例えば、約70乃至約85%の、 $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、約 $4.5 \times 10^5$ 乃至約 $6.5 \times 10^5$ の範囲の $M_w$ 、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約3乃至約5の範囲のMWDの第一ポリエチレン、及び(b)約10乃至約40%、例えば、約15乃至約30%の、1

10

20

30

40

50

・  $0 \times 10^6$  以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$  乃至の  $M_w$ 、及び約 2 乃至約 10、又は約 4 乃至約 6 の範囲の MWD を有する第二ポリエチレンを含む。パーセンテージは第二層物質の重量に基づく。

#### 【0012】

本発明の更なる態様において、本発明の多層微小孔性膜は第一層物質を含む 1 つ以上の層と、第二層物質を含む 1 つ以上の層とを、例えば、共押出しにより、積層させる工程を含む方法により製造される。第一層物質を含む層は、第二層物質を含む層の片面又は両面上に積層される。第一層物質は (1) 第一ポリオレフィン組成物及び少なくとも 1 つの希釈剤 (又は溶媒、例えば、膜形成溶媒) を混合して第一混合物 (例えば、ポリオレフィン溶液) を得る工程、第一ポリオレフィン組成物は、第一ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、(a) 約 30 乃至約 65%、例えば、約 35 乃至約 60% の  $1.0 \times 10^6$  未満、例えば、 $4.5 \times 10^5$  乃至約  $6.5 \times 10^5$  の範囲の重量平均分子量 ( $M_w$ )、100 以下、例えば、約 2 乃至約 10、又は約 3 乃至約 5 の範囲の分子量分布 (MWD)、を有する第一ポリエチレンレジン、(b) 約 5 乃至約 15%、例えば、約 5 乃至約 12% の  $1.0 \times 10^6$  以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$  乃至約  $5 \times 10^6$  の  $M_w$ 、及び 100 以下、例えば、約 2 乃至約 10、又は約 3 乃至約 5 の範囲の MWD を有する第二ポリエチレンレジン、(c) 約 20 乃至約 40% の、例えば、約 25 乃至約 40% の、 $0.8 \times 10^6$  以上、例えば、 $0.9 \times 10^6$  乃至  $2 \times 10^6$  の範囲の  $M_w$ 、100 以下、例えば、約 1.5 乃至約 10、又は約 2 乃至約 6 の範囲の MWD、及び 80 J/g 以上、例えば、105 J/g 以上 125 J/g 以下、又は 110 J/g 乃至 120 J/g の  $H_m$ 、を有する第一ポリプロピレンレジン、及び (d) 約 10 乃至約 30%、例えば、約 10 乃至 25% の  $0.8 \times 10^6$  未満、例えば、約  $4 \times 10^5$  乃至約  $7.5 \times 10^5$  の範囲の  $M_w$ 、100 以下、例えば、約 2 乃至約 20 の範囲の MWD、及び 80 J/g 以上、約 90 J/g 以上 105 J/g 未満の  $H_m$  を有する第二ポリプロピレンレジンを含む、(2) この第一混合物をダイを通じて押出し成形をして、押出し成形物を製造する工程、(3) この押出し成形物を冷却して、冷却した押出し成形物を製造する工程、(4) 少なくとも 1 つの方向に冷却した押出し成形物を延伸して、延伸シートを形成する工程、(5) この延伸シートから希釈剤又は溶媒の少なくとも一部分を除去して第一膜を形成する工程、(6) この膜を少なくとも 1 方向に高い延伸倍率で延伸して延伸膜を形成する工程、及び (7) 工程 (6) の膜生成物を熱セットして第一層物質を含む第一微小孔性層を形成する工程を含む。第二層物質は (1) 第二ポリオレフィン組成物及び少なくとも 1 つの希釈剤 (又は溶媒、例えば、膜形成溶媒) を混合して第二混合物 (例えば、第二ポリオレフィン溶液) を得る工程、第二ポリオレフィン組成物は、第二ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、(a) 約 60 乃至約 90%、例えば、約 70 乃至約 85% の  $1.0 \times 10^6$  未満、例えば、 $4.5 \times 10^5$  乃至約  $6.5 \times 10^5$  の範囲の  $M_w$ 、及び 100 以下、例えば、約 2 乃至約 10、又は約 3 乃至約 5 の範囲の MWD、を有する第一ポリエチレンレジン、並びに (b) 約 10 乃至約 40 wt%、例えば、約 15 乃至 30% の、 $1.0 \times 10^6$  以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$  乃至  $5 \times 10^6$  の範囲の  $M_w$  及び 100 以下、例えば、約 2 乃至約 10、又は約 4 乃至約 6 の範囲の MWD を有する第二ポリエチレンレジンを含む、(2) この第二混合物をダイを通じて押出し成形をして、押出し成形物を製造する工程、(3) この押出し成形物を冷却して、冷却した押出し成形物を製造する工程、(4) 少なくとも 1 つの方向に押出し成形して冷却した押出し成形物を延伸して、延伸シートを形成する工程、(5) この延伸シートから希釈剤又は溶媒の少なくとも一部分を除去して膜を形成する工程、(6) この膜を少なくとも 1 方向に、高い倍率で延伸して延伸膜を形成する工程、及び (7) 工程 (6) の膜生成物を熱セットして第二層物質を含む第二微小孔性層を形成する工程を含む。多層膜を形成するために、第一層物質を含む膜層 (即ち、第一膜) と第二層物質を含む膜層 (即ち、第二膜) を前述の工程 (7) の下流で、積層する。又は工程 (3) 乃至 (7) の間のいずれかの工程でお互いに積層される。又は工程 (2) において分離ダイを通じて、共押出し、即ち、同時に押出しされる。第一微小孔性層物質を含む層を「a」とし、第二微小孔性層物質を含む層を「b」とすると、多層膜は、例えば、a /

10

20

30

40

50

b、a / b / a、b / a / b、a / b / a / b、b / a / b / a / b、a / b / a / b / a等の形態をとる。第二積層物質を含む層の厚みの合計に対する、第一層物質を含む層の厚みの合計の比は約10 / 90乃至約75 / 25、例えば、約20 / 80乃至約50 / 50である。

#### 【0013】

1つの態様において、第一層物質を含む層が第二層物質を含む層と、例えば、共押出しにより積層される場合、本発明の多層微小孔性膜は、(1a)第一ポリオレフィン組成物と少なくとも1つの希釈剤又は溶媒、例えば、膜形成溶媒と混合して、第一混合物(例えば、ポリオレフィン溶液)を形成する工程、この第一ポリオレフィン組成物は、第一ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、(a)約30乃至約65%、例えば、約35乃至約60%の $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、 $4.5 \times 10^5$ 乃至約 $6.5 \times 10^5$ の範囲のMw、100以下、例えば、約3乃至約5の範囲のMWD、を有する第一ポリエチレンレジン、(b)約5乃至約15%、例えば、約5乃至約12%の $1.0 \times 10^6$ 以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$ 乃至約 $5 \times 10^6$ のMw、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約3乃至約5の範囲のMWDを有する第二ポリエチレンレジン、(c)約20乃至約40%の、例えば、約25乃至約40%の、 $0.8 \times 10^6$ 以下、例えば、 $0.9 \times 10^6$ 乃至 $2 \times 10^6$ の範囲のMw、100以下、例えば、約1.5乃至約10、又は約2乃至約6の範囲のMWD、及び80 J / g以上、例えば、105 J / g以上125 J / g以下のHm、を有する第一ポリプロピレンレジン、及び(d)約10乃至約30%、例えば、約10乃至25%の、 $0.8 \times 10^6$ 未満、例えば、約 $4 \times 10^5$ 乃至約 $7.5 \times 10^5$ の範囲のMw、100以下、例えば、約2乃至約20の範囲のMWD、及び80 J / g以上、例えば、約90 J / g以上105 J / g以下のHmを有する第二ポリプロピレンレジンを含む、(1b)第二ポリオレフィン組成物を少なくとも1つの希釈剤、例えば、膜形成溶媒と混合して、第二混合物(例えば、ポリオレフィン溶液)を形成する工程、この第二ポリオレフィン組成物は第二ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、(a)約60乃至約90%、例えば、約70乃至約85%の、 $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、 $4.5 \times 10^5$ 乃至約 $6.5 \times 10^5$ の範囲のMw、100以下、例えば、約2乃至約10、又は約3乃至約5の範囲のMWD、を有する第一ポリエチレンレジン、並びに(b)約10乃至約40wt%、例えば、約15乃至30%の、 $1.0 \times 10^6$ 以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$ 乃至 $5 \times 10^6$ の範囲のMw及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約4乃至約6の範囲のMWDを有する第二ポリエチレンレジンを含む、(2)第一及び第二混合物をダイを通じて同時に押出し成形をして、お互いに面接合している第一及び第二押出し成形物を製造する工程、(3)第一及び第二押出し成形物を、例えば、同時に冷却して、ポリオレフィン濃度の高い冷却押出し成形物を形成する工程、(4)冷却された押出し成形物を少なくとも1方向に、例えば、同時に高い延伸温度で延伸して、第一層物質及び第二層物質を含む延伸シートを形成する工程、(5)延伸シートから希釈剤の少なくとも一部分を除去して、第一層物質と第二層物質とを含む膜を形成する工程、(6)少なくとも1つの方向に高い倍率で膜を延伸して、第一層物質を含む第一層及び第二層物質を含む第二層を含む延伸された膜を形成する工程、及び(7)工程(6)で延伸された膜生成物を熱セットして、第一微小孔性層及び第二微小孔性層を含む微小孔性膜を形成する工程。

#### 【0014】

もちろん、共押出しを用いて、3層以上の多層膜を形成することができる。この膜は、第一層物質を含む1つ以上の層及び第二層物質を含む1つ以上の層を含む。このことは、例えば、本発明の方法の工程(2)のようにそれぞれのポリオレフィン組成物を含むポリオレフィン溶液を任意に押出し成形して、お互いに面接合している、押出し成形物とすることにより達成することができる。例えば、他のものに1つが面接合している押出し成形物は第一層及び第二層を含み、第一層、第二層、及び第三層を含み、又は第一層、第二層、第一層、及び第二層を含む場合がある。

#### 【0015】

10

20

30

40

50

本発明は前述の任意の1つの態様における多層微小孔性膜により形成されたバッテリーセパレーターにも関する。

【0016】

本発明は前述の任意の代用における多層微小孔性膜により形成されたセパレーターを含むバッテリー及び例えば、電気自動車又はハイブリッド自動車における動力源としてのバッテリーの使用にも関する。

【0017】

関連する態様において、本発明のこの多層微小孔性膜は以下に列挙する性質を、独立して、又は組み合わせて有している。

(1) 第一ポリエチレンは  $4.5 \times 10^5$  乃至約  $6.5 \times 10^6$  の範囲の Mw 及び約 3 乃至約 5 の範囲の MWD を有する。

(2) 第二ポリエチレンは  $1.1 \times 10^6$  乃至約  $5 \times 10^6$  の範囲の Mw 及び約 4 乃至約 6 の範囲の MWD を有する。

(3) 第一ポリエチレンは1つ以上の高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、又は直鎖低密度ポリエチレンから選択される。

(4) 第一ポリエチレンは(i)エチレンホモポリマー、又は(ii)エチレンとプロピレン、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、スチレン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、及び1,9-デカジエンからなる群から選択される第三のオレフィンとのコポリマーの少なくとも1つである。

(5) 第二ポリチレンは超高分子量ポリエチレンである。

(6) 第二ポリエチレンは(i)エチレンホモポリマー又は(ii)エチレンとプロピレン、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、及び1,9-デカジエンの1つ以上から選択される第三のオレフィンとのコポリマーの少なくとも1つである。

(7) 第一及び第二ポリプロピレンは(i)プロピレンホモポリマー又は(ii)プロピレンとエチレン、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、スチレン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、及び1,9-デカジエン等の1つ以上のオレフィンとのコポリマーの少なくとも1つである。

(8) 第一ポリプロピレンは約  $0.9 \times 10^6$  乃至約  $2 \times 10^6$  の範囲の Mw 及び約 2 乃至約 6 の範囲の MWD、 $110 \text{ J/g}$  乃至  $120 \text{ J/g}$  の Hm を有する。

(9) 第二ポリプロピレンは約  $4 \times 10^5$  乃至約  $7.5 \times 10^5$  の範囲の Mw、約 2 乃至約 20 の範囲の MWD、及び約  $90 \text{ J/g}$  以上  $105 \text{ J/g}$  以下の Hm を有する。

(10) 本発明の多層微小孔性膜は2層、即ち、第一層物質からなるスキン層と第二層物質からなるコア層、からなる。

(11) 多層微小孔性膜は3つの層、例えば、第一層物質を含む厚み T1 の第一層、第一層物質を含み厚み T3 の第三層、及び第二相物質を含み T2 の厚みを有する第二(コア)層を有し、この第二相の(両)側にこの第一層及び第三層が反対に面接合している。

(12) この多層微小孔性膜は約 25% 乃至約 80% の孔隙率を有する。

(13) 多層微小孔性膜は約 20 秒 /  $100 \text{ cm}^3$  乃至約 400 秒 /  $100 \text{ cm}^3$  (20  $\mu\text{m}$  の厚みの微小孔性ポリオレフィン膜についての空気透過性) を有する。

(14) この多層微小孔性膜は少なくとも約 3,000 mN / 20  $\mu\text{m}$  乃至約 3,500 mN / 20  $\mu\text{m}$  のピン破裂強度を有している。

(15) この多層微小孔性膜は少なくとも約 49,000 kPa、好ましくは約 60,000 kPa、の引張強度を有している。

(16) この多層微小孔性膜は少なくとも約 100% の引張伸びを有している。

(17) この多層微小孔性膜は約 105 で8時間この膜を維持した後で測定される縦方向及び横方向の熱収縮率が約 12% 以下である。

10

20

30

40

50

- (18) この多層微小孔性膜は約20%を超えない厚み変化率を有する。  
(19) この多層微小孔性膜は約140 以下のシャットダウン温度を有する。  
(20) この多層微小孔性膜は少なくとも約150 のメルトダウン温度を有する。  
(22) この多層微小孔性膜は約20%未満の熔融状態(約140 )における最大収縮率を有する。

【発明の詳細な説明】

【0018】

本発明は高い透過性及び耐熱性と、好適な機械的強度、圧縮耐性及び電氣的安定性を維持しつつ、優れた電機化学的安定性及び低い熱収縮を含む重要な性質を好適なバランスで有している特定の多層微小孔性膜に関する。特に重要なことは、バッテリーセパレーターとして用いた時に、本発明の多層微小孔性膜は好適な熱収縮率、メルトダウン温度、及び熱機械的性質、即ち、熔融状態における低い最大収縮率を有する。本発明のこの多層微小孔性膜は1つ以上の微小孔性膜第一層と第一層の片側もしくは両側になるように1つ以上の微小孔性膜第二層を、共押出し等により積層させて製造する。この第一層は、通常、第一層物質を含むか、第一層物質からなる。第二層は、通常、第二層物質を含むが第二層物質からなる。膜が3つ以上の層を含む場合、3層、4層等は第一及び第二層物質のいずれかを含み、又はいずれかからなり、又は主にいずれかからなっている。即ち、1つの態様において、本発明は、透過性、ピン破裂強度、シャットダウン温度、シャットダウン速度、メルトダウン温度、及び厚みの均一性を好適なバランスで有しており、更に高められた電機化学的安定性及び低い熱収縮率を有する多層微小孔性膜に関する。他の態様において、本発明は、この多層微小孔性膜を製造する方法に関する。本明細書の文脈上の「好適なバランス」の意味は、膜の特定の性質を改善しても(例えば電機化学的安定性及び低い熱収縮率)、他の膜の性質(例えば、透過性)が好ましくない範囲までに損なわれないことを意味する。

【1】多層微小孔性膜の組成及び構造

【0019】

1つの態様において、この多層微小孔性膜は2つの層を含む。この第一層は第一層物質を含み、この第二層は第二層物質を含む。例えば、この膜は膜の横方向及び縦方向に対しておよそ垂直な軸上から見たときに、平面の上層を有していいて、ボトム層はこの上層からは見えない。他の態様において、この多層微小孔性膜は3層以上の層を有しており、ここにおいて、外層(「表面」又は「スキン」層とも呼ぶ)は第一微小孔性膜物質を含み、少なくとも1つの内部層は第二微小孔性膜層物質を含む。代替的に、この多層微小孔性膜は3層以上の層を含み、外層は第二微小孔性物質を含み、少なくとも1つの内部層は第一微小孔性膜物質を含む。関連する態様において、この多層微小孔性膜が2層からなる場合、この第一層は基本的に第一微小孔性膜物質を含み、第二層は基本的に第二微小孔性膜物質を含む。他の関連する態様において、この多層微小孔性膜3層以上である場合、外層は基本的に第一(又は第二)微小孔性層物質からなり、少なくとも1つの内部層は第二(又は第一)微小孔性層物質から基本的になる。

【0020】

この多層微小孔性膜が3層以上である場合、この膜は少なくとも1つの第一微小孔性層物質を含む1つの層と、少なくとも1つの第二微小孔性層物質を含む層を有する。

【0021】

第一層物質を含む膜の微小孔性層と第二層物質を含む膜の微小孔性層とは、通常第一ポリエチレンと第二ポリエチレンを含んでいる。第二層物質(文脈上「第二微小孔性層物質」ともいう)は第一層物質(文脈上「第一微小孔性層物質」ともいう)よりも多くのポリエチレンを含んでいる。多層微小孔性膜における第一ポリエチレンの総量は、多層微小孔性膜の重量基づいて、少なくとも37.5%である。第一微小孔性層物質は第一ポリプロピレン及び第二ポリプロピレンも含む。

【0022】

1つの態様において、第一微小孔性層物質は約30乃至約65%、例えば、約3

10

20

30

40

50

5乃至約60wt%の第一ポリエチレン、約5乃至約15%、例えば、約5乃至約12wt%の第二ポリエチレン、約20乃至約40%、例えば、約25乃至40wt%の第一ポリプロピレン、及び約10乃至約30%、例えば、約10乃至約25wt%の第二ポリプロピレンを含む。パーセンテージは第一層物質の重量に基づく。第一ポリエチレンは、例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)であり、第二ポリエチレンは例えば、超高密度ポリエチレン(UHMWPE)である。

#### 【0023】

1つの態様において、第二微小孔性層物質は第一ポリエチレン及び第二ポリエチレンを含む。この第二微小孔性層物質は約60%乃至約90%、例えば、約70%乃至約85wt%の第一ポリエチレン、約10乃至約40%、例えば、約15乃至約30%の第二ポリエチレンを含む。パーセンテージは第二微小孔性層物質の重量に基づいている。第一微小孔性層物質と同様に、第一ポリエチレンは高密度ポリエチレン(HDPE)であり、第二ポリエチレンは超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)である。

10

#### A. 第一ポリエチレン

##### 【0024】

第一ポリエチレンレジンは $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、 $4.5 \times 10^5$ 乃至約 $6.5 \times 10^5$ の範囲のMw、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約3乃至約5の範囲のMWDを有する。例えば、第一ポリエチレンは1つ以上のHDPE、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、又は直鎖低密度ポリエチレンでもよい。他の態様において、第一ポリエチレンは(i)エチレンホモポリマー、又は(ii)エチレンと第三のオレフィンとのコポリマーの1つ以上でよい。この第三のオレフィンはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等であり、通常エチレンの量よりも少ない量で含まれる。第三のオレフィンの量はコポリマー全体のモルを100%としたときに、10モル%未満でよい。そのようなコポリマーはシングルサイト触媒を用いて製造することができる。

20

#### B. 第二ポリエチレン

##### 【0025】

第二ポリエチレンは $1.0 \times 10^6$ 以上、例えば、 $1.1 \times 10^6$ 乃至 $5 \times 10^6$ の範囲のMw及び100以下、例えば、約2乃至約20、又は約4乃至約6の範囲のMWDを有する。例えば、第二ポリエチレンはUHMWPEでよい。1つの態様において、第二ポリエチレンは(i)エチレンホモポリマー、又は(ii)エチレンと第三のオレフィンとのコポリマーの少なくとも1つである。第三のオレフィンの量は通常エチレンの量よりも少ない。この第三のオレフィンは、例えば、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、又はスチレンの1つ以上でよい。第三のオレフィンの量はコポリマー全体のモル数を100%とすると、10モル%未満である。

30

#### C. 第一ポリプロピレン

##### 【0026】

本発明に用いる第一ポリプロピレンレジンは $0.8 \times 10^6$ 以上、例えば、約 $0.9 \times 10^6$ 乃至約 $2 \times 10^6$ の範囲のMw、100以下、例えば、約1.5乃至10、又は約2乃至約6の範囲のMWD、80J/g以上、例えば、105J/g以上125J/g以下、又は約110乃至約120J/gの範囲の(融解熱)Hmを有する。第一ポリプロピレンは(i)プロピレンホモポリマー、又は(ii)プロピレンと第四のオレフィンとのコポリマーでよい。コポリマーはランダム又はブロックコポリマーの1つ以上でよい。第四のオレフィンは、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、スチレン等、及びのブタジエン、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でよい。このコポリマーにおける第四のオレフィンの量は好ましくは、耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等の微小孔性膜の性質を損なわない範囲であることが好ましい。例えば、この量はコポリマー全体のモル数を100%とすると、10モル%未満である。任意で、第一ポリプロピレンは1つ以上の以下の性質を有する。(i)このポリブ

40

50

ロピレンはアイソタクチックである。( i i ) このポリプロピレンは少なくとも約 90 J / g、例えば、約 90 乃至 120 J / g の融解熱を有する。( i i i ) このポリプロピレンは少なくとも約 160 の融解ピーク ( 第二融解 ) を有する。( i v ) このポリプロピレンは約 230 の温度及び 25 秒<sup>-1</sup> の歪み速度で測定されるトルートン比が少なくとも約 15 である。及び / 又は ( v ) このポリプロピレンは 230 の温度及び 25 秒<sup>-1</sup> の歪み速度で測定される延伸粘度が少なくとも 50, 000 Pa 秒である。

#### D . 第二ポリプロピレン

##### 【 0 0 2 7 】

第二ポリプロピレンは、 $0.8 \times 10^6$  未満、例えば、約  $4 \times 10^5$  乃至約  $7.5 \times 10^5$ 、の範囲の Mw、100 以下、例えば、約 2 乃至約 20、例えば、約 3 乃至約 15 の範囲の MWD、及び 80 J / g 以上、例えば、90 以上 105 J / g の Hm を有する。第二ポリプロピレンは、例えば、( i ) プロピレンホモポリマー、又は ( i i ) プロピレンと第四のオレフィンとのコポリマーの 1 つ以上でよい。このコポリマーはランダム又はブロックコポリマーでよい。第四のオレフィンはエチレン、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、スチレン等のオレフィン及びブタジエン、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の 1 つ以上を含む。プロピレンコポリマー中の第五のオレフィンのパーセンテージは耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等の微小孔性膜の性質を損なわない範囲であることが好ましい。この量はコポリマー全体のモル数を 100 % とすると、10 モル % 未満である。任意で、第二ポリプロピレンは 1 つ以上の以下の性質を有する。( i ) このポリプロピレンはアイソタクチックである。( i i ) このポリプロピレンは少なくとも約 90 J / g、例えば、約 90 乃至 120 J / g の融解熱を有する。( i i i ) このポリプロピレンは少なくとも約 160 の融点 ( 第二融解 ) を有する。( i v ) このポリプロピレンは約 230 の温度及び 25 秒<sup>-1</sup> の歪み速度で測定されるトルートン比が少なくとも約 15 である。及び / 又は ( v ) このポリプロピレンは 230 の温度及び 25 秒<sup>-1</sup> の歪み速度で測定される延伸粘度が少なくとも 50, 000 Pa 秒である。任意で、第一ポリプロピレンは 1 つ以上の以下の性質を有する。( i ) このポリプロピレンはアイソタクチックである。( i i ) このポリプロピレンは少なくとも約 90 J / g、例えば、約 90 乃至 120 J / g の融解熱を有する。( i i i ) このポリプロピレンは少なくとも約 160 の融解ピーク ( 第二融解 ) を有する。( i v ) このポリプロピレンは約 230 の温度及び 25 秒<sup>-1</sup> の歪み速度で測定されるトルートン比が少なくとも約 15 である。及び / 又は ( v ) このポリプロピレンは 230 の温度及び 25 秒<sup>-1</sup> の歪み速度で測定される延伸粘度が少なくとも 50, 000 Pa 秒である。1 つの態様において、この第二ポリプロピレンは第一ポリプロピレンの Hm 未満の Hm を有する。

#### [ 2 ] 材料

##### A . 第一ポリオレフィン組成物に用いるポリマーレジン

##### 【 0 0 2 8 】

第一微小孔性層物質は第一ポリオレフィン溶液から製造される。この第一溶液は第一ポリオレフィン組成物及び希釈剤を含む。製造方法は微小孔性膜を形成することから、希釈剤は膜形成溶媒とも言われる。この第一ポリオレフィン組成物は第一ポリエチレンレジン、第二ポリエチレンレジン、第一ポリプロピレンレジン、及び第二ポリプロピレンレジンを含む。第一ポリオレフィン組成物中の第一ポリエチレンレジンの量は、第一ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、約 30 乃至約 65 %、例えば、約 35 乃至約 60 % である。第一ポリオレフィン組成物中の第二ポリエチレンレジンの量は、第一ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、約 5 乃至約 15 %、例えば、約 5 乃至約 12 % である。第一ポリオレフィン組成物中の第一ポリプロピレンの量は第一ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、約 20 乃至約 40 %、例えば、約 25 乃至約 40 % である。第一ポリオレフィン組成物中の第二ポリプロピレンの量は第一ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、約 10 乃至約 30 %、例えば、約 10 乃至約 25 % である。

## 【 0 0 2 9 】

第一ポリエチレンレジン $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、約 $4.5 \times 10^5$ 乃至約 $6.5 \times 10^5$ の範囲のMw、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約3乃至約5の範囲のMWDを有する。本発明に用いる第一ポリエチレンレジンの非限定的な例としては、 $4.5 \times 10^5$ 乃至約 $6 \times 10^5$ のMw及び3乃至5のMWDを有するものがある。第一ポリエチレンレジン $1.0 \times 10^6$ 未満、例えば、約5モル%の第三のオレフィンを含むような、エチレン/アルファオレフィンコポリマーでよい。この第三のオレフィンは、エチレン以外のものであり、好ましくは、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、又はスチレン又はこれらの組み合わせである。そのようなコポリマーは好ましくはシングルサイト触媒を用いて製造される。

10

## 【 0 0 3 0 】

第二ポリエチレンレジン（例えば、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）は $1.0 \times 10^6$ 以上、例えば、約 $1.1 \times 10^6$ 乃至約 $5 \times 10^6$ の範囲のMw、及び100以下、例えば、約2乃至約10、又は約4乃至約6の範囲のMWDを有する。本発明に用いる第二ポリエチレンレジンの非限定的な例としては、 $1.1 \times 10^6$ 乃至約 $5 \times 10^6$ のMw及び4乃至6のMWDを有するものがある。第二ポリエチレンレジン $1.0 \times 10^6$ 以上、例えば、約5モル%の第三のオレフィンを含むような、エチレン/アルファオレフィンコポリマーでよい。この第三のオレフィンは、エチレン以外のものであり、好ましくは、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、又はスチレン又はこれらの組み合わせである。そのようなコポリマーは好ましくはシングルサイト触媒を用いて製造される。重要ではないが、第一ポリエチレンは、例えば、ポリエチレン中に、10,000炭素当り2つ以上の末端不飽和を含む。この末端不飽和は、例えば、従来の赤外線スペクトル法又は核磁気共鳴法により測定することができる。MWDはMw対数平均分子量（Mn）の比に等しい。この微小孔性膜の製造に用いるポリマーのMWDは、例えば、多段階重合により制御することができる。ポリエチレン組成物のMWDはポリエチレン成分の分子量及び混合比で制御することができる。

20

## 【 0 0 3 1 】

ポリエチレンのMw及びMnは、示差走査屈折率検出計（DRI）を装備した高温サイズ排除クロマトグラフ法又は「SEC」（GPCPL220、ポリマーラボラトリーズ）を用いて決定する。3つのPLゲルMixed-Bカラム（ポリマーラボラトリーズより入手）を用いる。通常の流速は $0.5 \text{ cm}^3 / \text{分}$ であり、通常の注入容量は300mlであった。輸送ライン、カラム及び/又はDRI検出器は145に維持されたオープン内に設置されている。測定は「Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)」に記載の手順で行った。

30

## 【 0 0 3 2 】

用いたGPC溶媒は約100ppmのブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含むろ過されたアルドリッチ試薬グレードの1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB）である。SECに導入する前に、オンライン脱気装置を用いて、このTCBを脱気して用いた。ポリマー溶液をガラス容器内に乾燥ポリマーを入れ、前述のTCB溶媒の所定量を入れ、この混合物を攪拌しながら160で約2時間加熱して、調製した。UHMWPEの濃度は0.25乃至0.75mg/mlであった。GPCに注入する前に、SP260サンプルプレッスーション（ポリマーラボラトリーズより入手）の2 $\mu\text{m}$ のフィルターで、サンプル溶液をオフラインでろ過した。

40

## 【 0 0 3 3 】

カラムセットの分離効率は、キャリブレーションカーブの作成に用いられる約580乃至約1,000,000のMpの範囲の17点のポリスチレン標準を用いて作成されたキャリブレーションカーブで校正した。このポリスチレン標準はポリマーラボラトリーズから入手した（Amherst, MA）。キャリブレーションカーブ（log Mp対

50

保持容量)を各P S標準のD R Iシグナルにおけるピークでの保持容量を記録し、このデータセットに二次多項式を当てはめて作成した。サンプルを、ウェーブメトリクス社より入手したI G O R P r oを用いて解析した。

#### ポリプロピレン

##### 【0034】

本発明に用いる第一ポリプロピレンレジンは $0.8 \times 10^6$ 以上、例えば、約 $0.9 \times 10^6$ 乃至約 $2 \times 10^6$ の範囲のMw、100以下、例えば、約1.5乃至10、又は約2乃至6の範囲のMWD、及び80 J/g以上、例えば、約105 J/g以上125 J/g以下、又は110以上120 J/g以下の範囲のHmを有しする。この第一ポリプロピレンレジンは例えば、(i)プロピレンホモポリマー、又は(ii)プロピレンと第四のオレフィンとのコポリマーでよい。コポリマーはランダム又はブロックコポリマーでよい。第四のオレフィンは、プロピレン以外のものであり、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、スチレン等、及びのブタジエン、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である。このコポリマー中の第四のオレフィンの量は、耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等の微小孔性膜の性質を損なわない範囲であることが好ましい。例えば、コポリマー全体のモル数を100%とすると約10モル%未満、である。

10

##### 【0035】

第二ポリプロピレンレジンは、 $0.8 \times 10^6$ 未満、例えば、約 $4 \times 10^5$ 乃至約 $7.5 \times 10^5$ 、の範囲のMw、100以下、例えば、約2乃至約20、例えば、約3乃至約15の範囲のMWD、及び80 J/g以上、90以上105 J/g未満のHm、を有する。第二ポリプロピレンは、例えば、(i)プロピレンホモポリマー、又は(ii)プロピレンと第四のオレフィンとのコポリマーでもよい。このコポリマーはランダム又はブロックコポリマーでよい。第四のオレフィンはプロピレン以外のものであり、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、ビニルアセテート、メチルメタクリレート、スチレン等のオレフィン及びブタジエン、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の1つ以上を含む。このコポリマー中の第五のオレフィンの量は耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等の微小孔性膜の性質を損なわない範囲であることが好ましい。例えば、コポリマー全体のモル数を100%とすると約10モル%未満、である。

20

30

##### 【0036】

ポリプロピレンのMw、MWD、HmをUS 2008/0057389に記載の手順に従って測定した。該文献を参照により本明細書に援用する。

#### B. 第二ポリオレフィン組成物に用いるポリマーレジ

##### 【0037】

第二微小孔性層物質は第一ポリオレフィン溶液とは別に選択される第二ポリオレフィン溶液から製造される。この第二ポリオレフィン溶液は第二ポリオレフィン組成物と希釈剤とを含む。この希釈剤は第一ポリオレフィン溶液において用いるものと同じ希釈剤又は溶剤でよい。第一ポリオレフィン溶液の場合と同様に、この希釈剤は膜形成溶媒とも呼ばれる。この第二ポリオレフィン組成物は第一ポリエチレンレジ及び第二ポリエチレンレジを含む。第二ポリオレフィン組成物中の第一ポリエチレンレジの量は、第二ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、約60%乃至約90%、例えば、約70%乃至約85%である。第二ポリオレフィン組成物中の第二ポリエチレンレジの量は、第二ポリオレフィン組成物の重量に基づいて、約10%乃至約40%、例えば、約15%乃至約30%である。

40

##### 【0038】

第二ポリオレフィン組成物中に用いる第一及び第二ポリエチレンレジは第一ポリオレフィン組成物で説明したものと同じでよいが、同じである必要はない。別の言葉で言えば、第二ポリオレフィン組成物の第一および第二ポリエチレンレジは第一ポリオレフィン

50

組成物の第一及び第二ポリエチレンレジンとは別に選択される。即ち、第二ポリオレフィン組成物の第一ポリエチレンレジン<sup>1</sup>は第一ポリオレフィン組成物の第一ポリエチレンレジン<sup>2</sup>のために説明されたポリエチレンレジンから選択される。同様に、第二ポリオレフィン組成物の第二ポリエチレンレジン<sup>3</sup>は第一ポリオレフィン組成物の第二ポリエチレンレジン<sup>4</sup>として説明されたポリエチレンの中から選択される。

#### C. 他の成分

##### 【0039】

前述の成分に加えて、ポリオレフィン溶液は (a) 追加的なポリオレフィン及び/又は (b) 約 170 以上の融点又はガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有する耐熱性ポリマーレジン<sup>5</sup>を微小孔性膜の性質を損なわない量で含んでいてもよい。そのような量は、ポリオレフィン組成物の容量に基づいて、10%以下である。

10

##### (a) 追加的なポリオレフィン

##### 【0040】

追加的なポリオレフィン<sup>6</sup>は少なくとも1つの (a) 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、ポリビニルアセテート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、及び各成分が  $1 \times 10^4$  乃至  $4 \times 10^6$  の Mw を有するエチレン/ - オレフィンコポリマー、並びに (b)  $1 \times 10^3$  乃至  $1 \times 10^4$  の Mw を有するポリエチレンワックス<sup>7</sup>でよい。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、ポリビニルアセテート、ポリメチルメタクリレート、及びポリスプリットスチレンは、ホモポリマーに限らない、しかし、他の - オレフィンを含むコポリマーでも良い。

20

##### (b) 耐熱性レジン

##### 【0041】

耐熱性レジン<sup>8</sup>は例えば、(a) 部分的に結晶構造である、約 170 以上の融点を有するアモルファスレジン、及び (b) 約 170 以上の T<sub>g</sub> を有する完全なアモルファスレジン、及びこれらの混合物でよい。融点と T<sub>g</sub> は J I S K 7 1 2 1 の方法に従って、示差走査熱量計 (DSC) を用いて決定する。耐熱性レジンの特定の例としては、ポリブチレンテレフタレート (融点: 約 160 - 230)、ポリエチレンテレフタレート (融点: 約 250 乃至 270)、等のポリエステル、フルオロレジン、ポリアミド (融点: 215 - 265)、ポリアリーレンスルフィド、ポリイミド (T<sub>g</sub>: 280 以上)、ポリアミドイミド (T<sub>g</sub>: 280)、ポリエーテルスルホン (T<sub>g</sub>: 223)、ポリエーテルエーテルケトン (融点: 334)、ポリカーボネート (融点 220 乃至 240)、セルロースアセテート (融点: 220)、セルローストリアセテート (融点: 330)、ポリスルホン (T<sub>g</sub>: 190 9、ポリエーテルイミド (融点: 216)、等を含む。

30

#### [3] 製造方法

##### 【0042】

1つの態様において、本発明の多層微小孔性膜は2層の膜である。他の態様において、この多層微小孔性膜は3層である。説明を簡潔にするために、この微小孔性膜の製造は主に、2層又は3層の膜を用いて説明するが、当業者は少なくとも3層の膜を有する本発明の膜の製造に同様の技術を適用することができることを理解するだろう。そのような多層膜の非限定的な例は、膜の上側から下を見て、第一層物質を含む層、第二層物質を含む層及び第一層物質を含む層；第一層物質を含む層、第二層物質を含む層、第一層物質を含む層、及び第二層物質を含む層、等がある。

40

##### 【0043】

1つの態様において、3層微小孔性膜は第二層物質の層と、第二層物質の層の各表面で平面接触している第一層物質の層を含む。1つの態様において、第二層は第二ポリオレフィン溶液から製造され、第一層は第一ポリオレフィン溶液から製造される。

##### 【0044】

本発明の多層微小孔性膜におけるポリエチレンの総量はこの多層微小孔性膜の重量に基

50

づいて、少なくとも約 5 1 w t % である。本発明の多層微小孔性膜を製造するための多くのオプションが存在する。

【 0 0 4 5 】

本発明の多層微小孔性膜を製造する方法は、第一層物質を含む 1 つ以上の層と第二層物質を含む 1 つ以上の層とを、例えば、共押出しにより、積層させる工程を含む。この第一層物質を含む層は第二層物質を含む層の片面又は両面上に積層される。この第一層物質を含む層は、( 1 ) 第一ポリオレフィン組成物と少なくとも 1 つの希釈剤を組み合わせで第一混合物を形成する工程、( 2 ) 押出し成形器からダイを通じてこの第一混合物を押出し成形する工程、( 3 ) 押出し成形物を冷却して、冷却された押出し成形物を形成する工程、( 4 ) 冷却された押出し成形物を延伸して延伸シートを形成する工程、( 5 ) 延伸シートから少なくとも部分的に希釈剤を除去して、希釈剤を除去した膜を形成する工程、( 6 ) 希釈剤を除去した膜を延伸して延伸膜を形成する工程、及び( 7 ) 工程( 6 ) で形成された膜を熱セットして微小孔性膜を形成する工程により製造される。この第二層物質を含む層は、( 1 ) 第二ポリオレフィン組成物と少なくとも 1 つの希釈剤を組み合わせで第二混合物を形成する工程、( 2 ) 押出し成形器からダイを通じてこの第二混合物を押出し成形する工程、( 3 ) 押出し成形物を冷却して、冷却された押出し成形物を形成する工程、( 4 ) 冷却された押出し成形物を延伸して延伸シートを形成する工程、( 5 ) 延伸シートから少なくとも部分的に希釈剤を除去して、希釈剤を除去した膜を形成する工程、( 6 ) 希釈剤を除去した膜を延伸して延伸膜を形成する工程、及び( 7 ) 工程( 6 ) で形成された膜を熱セットして微小孔性膜を形成する工程により製造される。第一微小孔性層物質を含む層と第二微小孔性層物質を含む層は前記工程( 7 ) の下流でお互いに積層されるか、又は工程( 3 ) 乃至( 7 ) の間のいずれかの工程でお互いに積層される、又は工程( 2 ) で分離ダイを通じて同時に押出し、つまり共押出しされる。第一層物質を含む層の厚みの和に対する第二層物質を含む総の厚みの和の比は、約 1 0 / 9 0 乃至約 7 5 / 2 5、例えば、約 2 0 / 8 0 乃至約 5 0 / 5 0 の範囲である。この比は押出し成形器から押し出される第一ポリオレフィン溶液の量(重量による)を共押出しの間に押出し成形機から押し出される第二ポリオレフィン溶液の量と比較して計算することができる。

【 0 0 4 6 】

第一及び第二層物質を含む層が共押出しによりお互いに積層される場合、本発明の多層微小孔性膜は( 1 a ) 第一ポリオレフィン組成物と少なくとも 1 つの希釈剤を混合して第一混合物(例えば、ポリオレフィン溶液)を形成する工程、( 1 b ) 第二ポリオレフィン溶液と少なくとも 1 つの希釈剤を混合して第二混合物(例えば、第二ポリオレフィン溶液)を形成する工程、( 2 ) 第一及び第二混合物を同時にダイを通じて押出して、第一及び第二押出し押出し成形物がお互いに面接合するよう押出し成形物を形成する工程、( 3 ) この第一及び第二押出し成形物を同時に冷却して冷却された押出し成形物を形成する工程、( 4 ) 少なくとも 1 つの方向にこの冷却された押出し成形物を延伸して、第一層物質及び第二層物質を含む延伸シートを形成する工程、( 5 ) この延伸シートから希釈剤の少なくとも一部分を除去して、第一層物質を含む第一層及び第二層物質を含む第二層を含む膜を形成する工程、( 6 ) この膜を少なくとも 1 方向に延伸して、第一層物質及び第二層物質を含む延伸膜を形成する工程、及び( 7 ) 工程( 6 ) で得られた膜を熱セットして、第一層物質を含む第一層と第二層物質を含む第二層とを含む共押出しされた微小孔性膜を形成する工程により製造される。

【 0 0 4 7 】

もちろん、共押出しは第一層物質を含む 1 つ以上の層、及び第二層物質を含む 1 つ以上の層を含んでいてもよく、それぞれのポリオレフィン組成物を含む任意の数のポリオレフィン溶液を押出し成形して、本発明の方法の工程( 2 )において、ダイを通じて各種ポリオレフィン溶液を同時に押出しして、それぞれがお互いに面接合する押出し成形物を形成するよう行ってもよい。お互いに面接合している押出し成形物の例としては、第一層と第二層からなるもの、第一層と第二層と第一層とからなるもの、第一層と、第二層と、第一層と、第二層とからなるもの等がある。

## 1 a . 第一混合物の調製

### 【 0 0 4 8 】

第一ポリオレフィン組成物は、前述のように、好適な第一希釈剤又は溶媒と乾燥ブレンド又は溶融ブレンドして、第一混合物を形成することができるポリオレフィンレジンを含む。任意で、この第一混合物は酸化防止剤、微小なケイ酸塩微粒子（細孔形成物質）等を多層微小孔性膜の所望の性質を有意に損なわない濃度で含むことができる。

### 【 0 0 4 9 】

第一希釈剤は室温で液体のものである。理論又はモデルに限定することを意図するものではないが、液体希釈剤又は溶媒を用いて第一混合物を形成することによって、ゲル状シートを相対的に高い倍率で延伸することを可能にする。1つの態様において、この第一希釈剤又は溶媒は、例えば、ノネン、デカン、デカリン、p - キシレン、ウンデカン、ドデカン、液体パラフィン、前述の炭化水素の沸点と同等の沸点を有する鉱油蒸留物、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等の室温で液体のフタル酸等の脂肪族、脂環式、又は芳香族炭化水素である。安定な液体溶媒含量の多層のゲル状シートを得るためには、液体パラフィンのような不揮発性溶媒を単独、又は他の溶媒と組み合わせて用いることが好ましい。任意で、溶融ブレンドの間にポリオレフィン組成物と混和するが室温では固形である、1つ以上の固形媒体も液体溶媒に添加することができる。そのような固形媒体は、好ましくは、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である。重要ではないが、固形媒体は液体溶媒なしで用いることができる。しかしながら、固形媒体のみを用いた場合、延伸が不十分になることがある。

### 【 0 0 5 0 】

この液体溶媒の粘度は重要ではない。例えば、この液体溶媒の粘度は25 での温度で測定した場合、好ましくは約30乃至約500 cSt、より好ましくは約30乃至約200 cStである。25 における粘度が30 cSt未満である場合、ポリオレフィン溶液は発泡し、ブレンドするのが困難になる。一方、粘度が500 cSt以上になると、液体溶媒の除去が難しくなる。

### 【 0 0 5 1 】

1つの態様において、第一ポリオレフィン組成物を製造するために用いるレジンは、例えば、2軸押出し成形機又は混合機で溶融ブレンドされる。例えば、2軸押出し成形機等の従来の押出し成形機（又は混合機又は混合押出し成形機）を用いてレジンを混合して、第一ポリオレフィン組成物を調製する。この希釈剤又は溶媒はこの工程の任意の好適なポイントでポリオレフィン組成物（又は代替的には、ポリオレフィン組成物の製造に用いるレジン）に添加することができる。例えば、1つの態様において、第一ポリオレフィン組成物及び第一希釈剤又は溶媒は溶融ブレンドされ、この希釈剤又は溶媒は（i）溶融ブレンドの開始前、（ii）第一ポリオレフィン組成物の溶融ブレンドの間、又は（iii）溶融ブレンドの後、例えば、第二押出し成形機又はポリオレフィン組成物の溶融ブレンドに用いた押出し成形機の下流に位置する押出し成形機で、第一希釈剤又は溶媒を溶融ブレンドされた又は部分的に溶融ブレンドされたポリオレフィン組成物に供給して、行われる。

### 【 0 0 5 2 】

溶融ブレンドを用いる場合、溶融ブレンド温度は重要ではない。例えば、第一ポリオレフィン溶液の溶融ブレンドは第一ポリオレフィン組成物のポリエチレンレジンの融点、 $T_{m1}$ よりも10 高い温度から、 $T_{m1}$ よりも120 高い温度の範囲で行われる。理解促進ために、そのような範囲は $T_{m1} + 10$  乃至 $T_{m1} + 120$  と記載する。第一ポリオレフィン組成物におけるポリエチレンレジンが約130 乃至約140 である場合、溶融ブレンド温度は約140 乃至約250 の範囲、又は約170 乃至約240 の範囲である。

### 【 0 0 5 3 】

2軸押出し成形等の押出し成形機が溶融ブレンドに用いられる場合、スクリューパーメーターは重要ではない。例えば、2軸押出し成形におけるスクリュード径に対する

10

20

30

40

50

スクリー長さLのL/D比は、約20乃至約100の範囲、より好ましくは約35乃至約70の範囲である。L/Dが20未満である場合、溶融ブレンドが不十分になる。L/Dが100を超える場合、2軸押し出し成形におけるポリオレフィン溶液の滞留時間が長くなりすぎる（分子量が好ましくない程度に低下する）ことを防ぐため押し出し速度を早くする必要がある。2軸押し出し成形器のシリンダーは好ましくは約40乃至約100nmの内部直径を有する。

#### 【0054】

1つの態様において、第一ポリオレフィン溶液中の第一ポリオレフィン組成物の量は、ポリオレフィン溶液の重量に基づいて、約1乃至約75wt%、例えば、約20乃至約70wt%の範囲で変えることができる。第一ポリオレフィン溶液中の第一ポリオレフィン組成物の量は重要ではないが、この量が約1%未満である場合、許容可能な効率速度で、多層微小孔性ポリオレフィン膜を製造することが困難となる。更に、この量が1wt%未満であると、押し出し成形の間のダイの出口において、膨張又はネックインが生じやすくなり、製造工程の間に膜を形成するための前駆体である、多層ゲル状シートを形成又は支持することがより困難となる。一方、第一ポリオレフィン溶液の量が75wt%より多くなると、多層ゲル状シートを形成することが困難となる。

10

#### 1b. 第二混合物の調整

#### 【0055】

第二混合物は第一混合物と同じ方法で調整することができる。例えば、第二混合物は第二ポリオレフィン組成物を第二希釈剤と溶融混合して調製できる。この第二希釈剤は第一希釈剤又は溶媒と同様のものの中から選択することができる。一方、第二希釈剤又は溶媒は第一希釈剤又は溶媒とは別に選択することもできるが、第二希釈剤又は溶媒は第一希釈剤又は溶媒と同じもので、第一混合物中に用いられた第一希釈剤又は溶媒と同じ相対濃度で用いることもできる。任意で、第二混合物は1つ以上の酸化防止剤、微小なケイ酸塩微粒子（細孔形成物質）等の1つ以上のような各種添加剤を、多層微小孔性膜の所望の性質を有意に損なわない濃度範囲で含んでいてもよい。

20

#### 【0056】

第二ポリオレフィン組成物は第一ポリオレフィン組成物とは別に選択される。第二ポリオレフィン組成物は第一及び第二ポリエチレンレジンを含むことができる。第一及び第二微小孔性層物質は同じ組成物ではないので、第二ポリオレフィン組成物を製造するのに用いるレジン及びポリエチレンレジンの相対量は第一ポリオレフィン組成物の製造に用いたポリエチレンレジンの量とは異なる。

30

#### 【0057】

重要ではないが、第二ポリオレフィン溶液のために行われる溶融ブレンドは第一ポリオレフィン組成物で説明した条件とは、第二ポリオレフィン組成物の溶融温度が第二ポリオレフィン組成物中のポリエチレンレジンの融点 $T_{m2} + 10$ 乃至 $T_{m2} + 120$ である点において、異なる。

#### 2. 押し出し成形

#### 【0058】

1つの態様において、第一混合物は第一ダイへ第一押し出し機から導かれ、第二混合物は第二ダイへ第二押し出し機から導かれる。シート形状に積層された押し出し成形物（即ち、厚み方向よりも水平方向に有意に大きい形状）は第一及び第二ダイから押し出されることができる。任意で、第一及び第二混合物は第一及び第二ダイから共押し出しされ、第一混合物から形成された第一押し出し成形物の表面が第二混合物から形成された第二押し出し成形物の表面に接触している押し出し成形物になる。押し出し成形物の表面は押し出し成形物の機械方向の第一ベクトルと押し出し成形物の横断方向の第二ベクトルにより定義することができる。

40

#### 【0059】

1つの態様において、第一ダイ及び第二ダイが、第一混合物を含むダイ領域と第二混合物を含むダイ領域との間に共有の領域を持つような、第一ダイと第二ダイを含むダイアセンブリを用いることができる。

50

## 【0060】

1つの態様において、複数のダイが用いられ、各ダイは第一及び第二混合物のいずれかがそれぞれのダイへ導く押出し機に連結されている。例えば、1つの態様において、第一混合物を含む第一押出し機は第一ダイ及び第三ダイへ結合されて、第二混合物を含む第二押出し機は第二ダイへ結合されている。前述の態様において、得られた層状押出し成形物は第一、第二、及び第三ダイから同時に共押出しされ、3層の押出し成形物となる。この押出し成形物は、第一混合物から形成された表面層を形成する第一及び第三層（例えば、トップ層及びボトム層）及び表面層の間に位置し、表面層に面接合している中間層又は介在組層を形成する第二層を含む。この第二層は第二混合物から形成される。

## 【0061】

更なる態様において、同じダイアセンブリを用いるが、混合物を反対に用いる、即ち、第二混合物を含む第二押出し成形物を第一及び第三ダイに結合し、第一混合物を含む第一押出し成形物を第二ダイに結合する。

## 【0062】

更なる態様において、このダイ押出し成形は従来のダイ押出し成形装置を用いて行うことができる。例えば、押出し成形はフラットダイ又はインフレーションダイにより行うことができる。多層ゲル状シートの共押出しに有用な1つの態様において、複数のマニホールド押出し成形を用いることができる。ここにおいて第一及び第二混合物は多層押出しダイにおけるマニホールドに分離されて、ダイリップの入り口で積層される。他のそのような態様において、ブロック押出し成形を用いることができる。ここにおいて、第一及び第二混合物が第一に（例えば、前もって）流層に結合され、この流層がダイに結合される。マルチマニホールドとブロック法はポリオレフィンフィルムの加工分野の当業者に知られているので（例えば、JP06-122142A、JP06-106599A参照）、これらは従来技術であると考えられ、それゆえ、これらの操作は本明細書において詳細に説明しない。

## 【0063】

ダイの選択は重要ではない。従来の多層シート形成、フラット又はインフレーションダイを用いることができる。ダイギャップは重要ではない。例えば、多層シート形成ダイは約0.1mm乃至約5mmのダイギャップを有する。ダイ温度及び押出し速度も重要なパラメーターではない。例えば、ダイは押出し成形の間、約140乃至約250のダイ温度に加熱される。この押出し成形スピードは、例えば、約0.2m/分乃至約15m/分である。積層された押出し成形物の層の厚さは適宜選択される。押出し成形が2層又は3層押出し成形物を製造するための態様において説明されているが、押出し工程はこれらに限定されない。例えば、複数のダイ及び/又はダイアセンブリが前述の態様の押出し法を用いて4層以上の多層押出し成形物の製造に用いることができる。そのような多層押出し成形物について、各表面又は中間層は第一混合物のいずれか、又は両方を用いて製造することができる。

### 3. 複数押出し成形物の形成

## 【0064】

多層押出し成形物は、例えば、冷却されて、高ポリオレフィン含量の多層押出し成形物（通常ゲル状シートの形状）形成することができる。例えば、多層ゲル状シートは少なくとも約50/分の冷却速度で、この多層ゲル状シートの温度がおよそこのシートのゲル化温度に等しくなる（又はそれ以下）まで冷却することができる。1つの態様において、この押出し成形物は25以下の温度まで冷却して、多層ゲル状シートを形成する。いかなる理論又はモデルに限定することを意図しないけれども、多層押出し成形物の冷却は希釈剤又は溶媒によって分離した、第一及び第二ポリオレフィン溶液のポリオレフィンミクロ層を固定する。通常、緩やかな冷却速度（例えば、50/分未満）はより大きなプセウドセル単位を有するゲル状シートを提供し、その結果ざらついた高次元構造となる。一方、より高い冷却速度（例えば、80/分）は密度の高い細胞単位となる。重要なパラメーターではないが、50/分未満の冷却速度が高い結晶性を導き、好適な延伸性を有

10

20

30

40

50

するゲル状シートを提供することが難しくなる。冷却方法の選択は重要ではない。例えば、従来のシート冷却方法を用いることができる。1つの態様において、冷却方法は層状の押出し成形物を冷却空気、冷却水等の冷却媒体と接触させる工程を含む。代替的に、この押出し成形物は例各媒体等で冷却されたロールと接触させることにより冷却することもできる。

#### 【0065】

本明細書で用いる、「高ポリオレフィン含有量」とは、冷却押出し成形物が冷却された押出し成形物の容量に基づいて、ポリオレフィン組成物のレジン由来のポリオレフィン単位を少なくとも約15%、例えば、約15%乃至約50%含むことを意味する。冷却押出し成形物が約15%未満のポリオレフィン含量である場合、優れた一連の特性を有する本発明の微小孔性膜を形成することがより困難になるであろう。約50%より多いポリオレフィン含量は高粘度となり、所望の膜構造を形成することをより困難にする。この冷却された押出し成形物は好ましくは少なくともポリオレフィン溶液のと同じくらいのポリオレフィン含量であることが好ましい。

10

#### (4) 冷却押出し成形物の延伸

#### 【0066】

冷却された押出し成形物は通常高ポリオレフィン含量のゲル状成形シートの形態であり、その後少なくとも1方向に延伸される。理論又はモデルに拘束されることは意図しないけれども、このシートは希釈剤又は溶媒を含むので、このゲル状シートを均一に延伸することができる。このゲル状シートを、加熱後に、テンター法、ロール法、インフレーション法、又はこれらの組み合わせにより、予め決められた倍率に延伸することが好ましい。この延伸は、1軸延伸又は2軸延伸で行うことができるが、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の場合、2軸同時延伸、連続延伸、又は多段階延伸（例えば、2軸同延伸と連続延伸）を用いることができるが、2軸同時延伸が好ましい。各方向への延伸の倍率は同じである必要はない。

20

#### 【0067】

第一延伸工程の延伸倍率は、1軸延伸の場合、例えば、2倍以上、好ましくは3乃至30倍である。2軸延伸の場合、延伸倍率は、いずれかの方向に、例えば、3以上に延伸して、9倍以上、好ましくは16倍以上、より好ましくは25倍以上、例えば、49倍以上の面積延伸とする。この第一延伸工程の例は約9乃至約40倍の延伸を含む。追加的な延伸の例としては、約16倍乃至約49倍の延伸倍率を含む。いずれかの方向における延伸の量は同じである必要はない。9倍以上の延伸倍率により、この微小孔性膜のピン破裂強度が改善される。この面積倍率が400倍以上の場合、延伸装置、延伸操作等のためにラージサイズの延伸装置が必要となり、製造が難しくなる。

30

#### 【0068】

本発明の膜のための好適な微小孔構造を得るために、第一延伸工程の延伸温度は相対的に高く、好ましくは冷却された押出し成形物に含まれているポリエチレン内容物の約結晶分散温度 ( $T_{cd}$ ) 乃至約  $T_{cd} + 30$  であり、例えば、含まれているポリエチレン含量の  $T_{cd}$  乃至  $T_{cd} + 25$  の範囲、より具体的には  $T_{cd} + 10$  乃至  $T_{cd} + 25$ 、最も具体的には  $T_{cd} + 15$  乃至  $T_{cd} + 25$  の範囲である。延伸温度が  $T_{cd}$  よりも低い場合、組み合わされたポリエチレン内容物が十分に柔軟にならないので、ゲル状シートが延伸により用意に壊れ、高倍率の延伸をすることができない。結晶分散温度  $ASTMD 4065$  に記載の動的粘弾性の温度依存性の測定により決定した。本明細書の組合わされたポリエチレン含量は約90乃至100の結晶分散温度を有することから、延伸温度は約90乃至125、好ましくは約100乃至125、より好ましくは105乃至125である。

40

#### 【0069】

前述の延伸はポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ラメラ等の間の引き裂けを引き起こし、より細かいポリオレフィン相を形成し、多数の繊維を形成する。この繊維は3次元網目構造を形成する。この延伸は微小孔性膜の機械的強度を改善すると信じられており

50

、その細孔を拡大し、バッテリーセパレーターとして用いるのに好適な微小孔性膜を形成する。

【 0 0 7 0 】

所望の性質に依存して、延伸は厚さ方向に温度を分散させて行われ、更なる改善された機械的強度を有する微小孔性膜を提供する。この方法の詳細は特許 3 3 4 7 8 5 4 に記載されている。

( 5 ) 溶媒又は希釈の除去

【 0 0 7 1 】

溶媒除去したゲル状シートを形成するために、多層ゲル状シートの少なくとも一部分から第一及び第二希釈剤を除去する（又は置き換える）。置換（又は「洗浄」）溶媒は第一及び第二希釈剤又は溶媒の少なくとも一部分を除去（洗浄又は置き換え）するために用いる。如何なる理論又はモデルに限定することを意図しないけれども、第一ポリオレフィン溶液及び／又は第二ポリオレフィン溶液から製造された多層ゲル状シートにおけるポリオレフィン層は希釈剤又は溶媒層から分離されているので、この希釈剤又は溶媒の除去は微小な3次元ネットワーク構造を形成している繊維により形成され、3次元的に不規則に繋がる孔を有する微小孔性膜を提供する。洗浄溶媒の選択は重要ではないが、第一及び第二希釈剤の少なくとも部分的な溶解又は置換ができるものであればよい。好適な洗浄溶媒は揮発性溶媒、例えば、ペンタン、ヘキセン、ヘプタン等の飽和炭化水素、塩化メチル、四塩化炭素等の塩化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン、等のジエチルエーテル、メチルエチルケトン等のケトン、トリフルオロエタン、 $C_6F_{14}$ 等の直鎖フルオロカーボン、 $C_5H_3F_7$ 等の環状ヒドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等のヒドロフルオロエーテル、 $C_4C_9COF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等のペルフルオロエーテル、及びこれらの混合物を含む。

【 0 0 7 2 】

希釈剤の除去方法は重要ではない。従来の方法を含む希釈剤の有意な量を除去することができる任意の方法を用いることができる。例えば、多層ゲル状シートを洗浄溶媒中に浸すことにより洗浄できる。又は洗浄溶媒をシートにシャワーのようにかけてもよい。用いる洗浄溶媒の量は重要ではないが、通常、選択される希釈剤の除去方法に依存している。例えば、用いる洗浄溶媒の量は、多層ゲル状シートの容量に基づいて、容量により約 3 0 0 部乃至約 3 0 , 0 0 0 部である。除去される希釈剤又は溶媒可溶性の量は特に重要ではないが、第一及び第二希釈剤の少なくとも大部分がこのゲル状シートから除去される時には、通常、高い品質の膜（細孔が多い）となっている。1つの態様において、残りの希釈剤がこのゲル状シートの重量に基づいて、このシート中に 1 w t % 未満になるまで、除去される。

【 0 0 7 3 】

希釈剤又は溶媒を除去した多層微小孔性膜は加熱乾燥法、風乾法（例えば、動く空気中での空気乾燥）等で乾燥して、膜から残りの揮発性成分、例えば、洗浄溶媒を除去することができる。相当量の洗浄溶媒を除去することができる任意の乾燥法を用いることができる。好ましくは、実質的に全ての洗浄溶媒が乾燥工程の間に除去される。乾燥温度は好ましくは  $T_c d$  以下であり、より好ましくは  $T_c d$  よりも 5 以上低いことが好ましい。乾燥は微小孔性膜の（乾燥）容量を 1 0 0 % として、残りの洗浄溶媒が好ましくは 5 % 以下、より好ましくは 3 % 以下、になるまで行う。乾燥が不十分であると、後の加熱による膜の細孔形成が不十分となり、透過性が不十分となる。

6 . 溶媒除去及び／又は乾燥膜の延伸

【 0 0 7 4 】

希釈剤を除去し及び／又は乾燥された多層膜は第二延伸工程で、高い倍率で少なくとも 1 軸方向に任意で延伸される（再延伸）。この膜の再延伸は、第一延伸工程と同様に、例えば、加熱の間に、テンター法等により行うことができる。この再延伸は 1 軸又は 2 軸で行うことができる。2 軸延伸の場合、同時 2 軸延伸又は連続延伸のいずれか 1 つを用いることができるが、同時に 2 軸に延伸することが好ましい。再延伸はゲル状シートを延伸し

て得られた長いシート状の膜において行われることから、再延伸において、MD及びTD（MDは「機械方向」を意味する、即ち、工程の間に膜が動く方向、TDは「横断方向」即ち、MDと膜方面の両方に垂直な方向）は冷却された押出し成形物の延伸におけるものと通常同じである。しかしながら、本発明において、再延伸は冷却された押出し成形物の延伸において用いられるものよりも幾分大きい。この工程での延伸倍率は少なくとも1つの方向において約1.1乃至約1.8、例えば、約1.2乃至約1.6倍である。各方向を同じ倍率で延伸する必要はない。本方法の（4）において延伸が約9乃至約400より低い範囲で行われたならば、本発明の方法の工程（6）における延伸は、約1.1乃至約1.8倍の範囲も高い倍率で行われる。同様に、本発明の方法の工程（4）での延伸が約9乃至約400の範囲より高い範囲で行われたならば、本発明の方法の工程（6）にお

10

#### 【0075】

任意の第二延伸又は再延伸工程は、 $T_m$ 以下、より好ましくは（ポリエチレンの） $T_{cd}$ 乃至 $T_m$ の範囲の温度で行われる。第二延伸温度は $T_m$ より高い場合、熔融粘度が好適な延伸を行うには低すぎてしまい、低い透過性となる。第二延伸温度が $T_{cd}$ よりも低い場合、ポリオレフィンの柔軟性が不十分となり、膜が延伸により破壊され、均一な延伸ができなくなる。1つの態様において、第二延伸温度は通常約90乃至約135、好ましくは約95乃至約130である。

#### 【0076】

この工程における、膜の1軸延伸の倍率は好ましくは約1.1乃至約1.8倍である。1.1乃至1.8の倍率により、通常、大きな平均細孔サイズを有する構造を本発明の膜に提供することができる。1軸延伸の場合、この倍率は縦軸又は横軸方向に、1.1乃至1.8倍延伸される。2軸延伸の場合、1.1乃至1.8倍の範囲内である限り、膜は各遠心方向に同じ又は異なる倍率で延伸することができるが、同じ倍率であることが好ましい。

20

#### 【0077】

この膜の第二延伸倍率が1.1未満である場合、本発明の膜構造は、透過性、電解溶液吸収性、及び圧縮耐性が劣る。第二延伸倍率が1.8倍以上になると、形成された繊維が、細くなりすぎて、熱収縮耐性及び電解溶液吸収性が低くなる。この第二延伸倍率は1.2乃至1.6倍が好ましい。

30

#### 【0078】

延伸速度は、延伸方向において3%/秒以上であることが好ましい。1軸延伸の場合、延伸速度は縦軸又は横軸方向のいずれかに3%/秒以上である。2軸延伸の場合、延伸速度は縦及び横方向の両方において3%/秒以上である。3%/秒未満の延伸速度は膜の透過性を減らし、縦軸に延伸したときに、横方向において、非常に不均一な性質（特に、空気透過性）の膜を提供する。この延伸速度は好ましくは5%/秒以上、より好ましくは10%/秒以上である。とくに重要ではないが、延伸速度の上限値は、膜の破裂を避けるためには、50%/秒が好ましい。

#### （7）熱処理

#### 【0079】

工程（6）の膜生成物は熱処理されて、膜中に安定した結晶及び均一なラメラを形成する。この熱セットは好ましくはテンター法又はロール法で行われる。この熱セット温度 $T_{cd}$ 乃至 $T_m$ の範囲内であることが好ましい。低すぎる熱セット温度は膜のピン破強度、延伸破裂強度、延伸破裂延伸率、及び熱収縮耐性を弱める。一方高すぎる熱セット温度は膜透過性を低める。

40

#### 【0080】

アニーリング処理は熱セット工程の後に行われる。このアニーリングは微小孔性膜に負荷をかけずに行う熱処理であり、例えば、ベルトコンベア、又はエアフローイングタイプの熱チャンバーを用いて行われる。このアニーリングはテンター法で縮幅しながら熱セットをした後に連続的に行ってもよい。アニーリング温度は好ましくは $T_m$ 以下、より好ま

50

しくは約60乃至約 $T_m - 5$ の範囲である。アニーリングは高い透過性及び強度を提供すると信じられている。任意で、膜を熱セットせずにアニーリングしてもよい。1つの態様において、この工程(7)の熱セットは任意工程である。

(8) 延伸されたシートの熱セット処理

【0081】

工程(4)及び(5)の間で延伸されたシートは熱セットされる、このシートの熱セットは多層微小孔性膜の性質を阻害することはない。この熱セット方法は前述の工程(7)と同じ方法で行うことができる。

(9) 熱ロール処理

【0082】

工程(4)で延伸されたシートの表面の少なくとも1面を1つ以上の別個のロールに接触させて、工程(4)乃至(7)の任意の工程を行う。このローラー温度は好ましくは $T_{cd} + 10$ 乃至 $T_m$ の範囲であることが好ましい。延伸されたシートに熱ロールが接触している時間は、約0.5秒乃至約1分が好ましい。この熱ロールはフラット又はラフな表面を有している。この熱ロールは溶媒を除去するための吸引機能を有している。とくに重要ではないが、ローラー加熱システムの1つの例としては、ローラー表面に接触しているホールディング加熱オイルを含む。

(10) 熱溶媒処理

【0083】

延伸されたシートは工程(4)及び(5)の間に熱溶媒に接触させてもよい。熱溶媒処理は延伸により形成された繊維を相対的に太い繊維主幹を有する葉脈形状のものに成形し、大きな細孔サイズ及び好適な延伸及び浸透性を有する微小孔性膜を提供する。「葉脈形状」の語は太い繊維主幹を有する繊維を意味し、この主幹から細い繊維が伸びていてを複雑な網状構造を形成する。熱溶媒処理の詳細はWO 2002/20493に記載されている。

(11) 洗浄溶媒を含む膜の熱セット

【0084】

工程(5)及び(6)の間の洗浄溶媒を含む微小孔性膜は微小孔性膜の性質を阻害しない程度に熱セットされる。この熱セット方法は前述の工程(7)におけるものと同様である。

(12) 架橋

【0085】

熱セット多層微小孔性膜は線、線、線等の電子構成のイオン化照射線により架橋される。電子光線の照射において、電子光線の量は、約0.1乃至約100 Mradが好ましく、加速電圧は約100乃至約300 kVtであることが好ましい。この架橋処理は多層微小孔性膜のメルトダウン温度を高める。

(13) 親水化処理

【0086】

熱セット多層微小孔性膜は親水化処理(膜をより親水性にする処理)される。この親水化処理はモノマーグラフト処理、表面処理、コロナ放電処理等でよい。モノマーグラフト処理は好ましくは架橋工程の後に行われる。

【0087】

熱セット多層微小孔性の膜表面親水化処理の場合、任意の非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、及び両性界面活性剤を用いることができるが、非イオン界面活性剤が好ましい。この微小孔性膜は水又はメタノール、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中に界面活性剤を溶解した溶液に浸漬するか、又はドクターブレード法により溶液を用いてコーティングすることができる。

(14) 表面コート処理

【0088】

必須ではないが、工程(7)で得られた熱セット微小孔性膜をポリビニリデンフルオラ

10

20

30

40

50

イド、及びポリテトラフルオロエチレン、細孔性ポリイミド、細孔性ポリフェニレンスルフィド等の細孔性ポリプロピレン、細孔性フルオロレジンでコートして、膜がバッテリーセパレーターとして用いられた時のメルトダウンを改善することができる。コーティングに用いるポリプロピレンは好ましくは約 5,000 乃至約 500,000 の Mw を有し、及び 25 のトルエン 100 グラムに約 0.5 グラム以上溶解することが好ましい。そのようなポリプロピレンは、より好ましくは約 0.12 乃至約 0.88 のラセミダイアドを有することが好ましい。このラセミダイアドは隣接する 2 つのモノマー単位がお互いに鏡像アイソマーである構造単位である。表面コート層は、例えば、好適な溶媒中の前述のコーティングレジンの溶液を微小孔性膜に塗布し、溶媒を除去してレジンの濃度を高め、それゆえ、レジン層及び溶媒層が分離している構造形成し、残りの溶媒を除去して、形成される。本発明に用いる好適な溶媒の例としては、トルエン又はキシレン等の芳香族化合物を含む。

#### [ 4 ] 積層 (ラミネーション)

##### 【 0089 】

積層技術又は方法は重要ではない。熱誘発積層等の従来の方法が多層ゲル状シートを積層するために用いることができる。他の好適な積層方法は、例えば、熱シール方法、インパルスシール法、超音波結合法等を含み、単独又は組み合わせても散ることができる。ここにおいてゲル状シートは少なくとも一組の加熱されたローラーを通じて導入される。この熱シール温度及び圧力は重要ではないが、十分な過熱及び圧力を十分な時間適用して、確実にゲル状シートを好適に結合して、細孔性を有し、層が解離しないような多層微小孔性膜を提供する。1つの態様において、加熱シート温度は、例えば、約 90 乃至 135 である。1つの態様において、熱シール圧力は、例えば、約 0.01 MPa 乃至約 50 MPa である。

#### [ 5 ] 多層微小孔性膜の細孔性

##### 【 0090 】

最終的な微小孔性膜は、通常押出し成形物を製造するのに用いるポリマーを含む。加工の間に導入された希釈剤又は他の試薬は少量含まれていてもよい。通常その量は微小孔性ポリオレフィン膜の重量に基づき 1 wt % 未満である。僅かな量のポリマー分子量分解がプロセスの間に起こるかもしれないが、許容できる。1つの態様において、このプロセスの間の分子量分解は、あったとしても、この膜のポリオレフィンの MWD の値は、ポリオレフィン組成物を製造するのに用いたポリマーの MWD と、約 10 %、又は約 1 %、又は約 0.1 % の違いでしかない。

##### 【 0091 】

最終的な膜の厚さは通常 3  $\mu\text{m}$  乃至 200  $\mu\text{m}$  の範囲である。例えば、この膜は約 5  $\mu\text{m}$  乃至約 50  $\mu\text{m}$ 、例えば、約 15  $\mu\text{m}$  乃至約 30  $\mu\text{m}$  の範囲の厚みを有する。この微小孔性膜の厚さは、縦に 1 cm 間隔で幅 10 cm のコンタクトシックネスメーターにより測定することができ、膜の厚みはその後平均化される。ミットヨ社の Litematic のようなシックネスメーターが好ましい。非接触式の厚み測定方法も好適である。例えば、光学厚み測定方法がある。

##### 【 0092 】

1つの態様において、この多層微小孔性膜は 1 つ以上の以下の性質を有している。

( a ) 700 秒 / 100  $\text{cm}^3$  以下の空気透過性 ( 20  $\mu\text{m}$  の厚みに転換した値 )

##### 【 0093 】

この膜の空気透過性は JISP 8117 で測定することができる。1つの態様において、この膜の空気透過性は 20 乃至 600 秒 / 100  $\text{cm}^3$  の範囲である。好ましくは、空気透過性、 $P_1$  は、JISP 8117 に従って、厚み  $T_1$  の微小孔性膜で測定して、式  $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$  により、20  $\mu\text{m}$  の厚みの空気透過性、 $P_2$  へと変換することができる。この態様において、この膜の空気透過性は 400 秒 /  $\text{cm}^3$  以下、例えば、100 秒 / 100  $\text{cm}^3$  乃至 400 秒 / 100  $\text{cm}^3$ 、又は 150 秒 / 100  $\text{cm}^3$  乃至 300 秒 / 100  $\text{cm}^3$  である。

(b) 約 25 乃至約 80 % の細孔性

【0094】

膜の細孔性は 100 % ポリエチレンの非細孔性膜に等しい重量 (同じ長さ、幅、及び厚みの) と膜の実際の重量を比較して、簡易的に測定することができる。細孔性はその後、以下の式を用いて決定される。細孔性 (%) =  $100 \times (w_2 - w_1) / w_2$ 、式中、「 $w_1$ 」は微小孔性膜の実際の重量、「 $w_2$ 」は、同じサイズ及び厚みの 100 % ポリエチレンの非細孔性膜の重量である。

(c) 3500 mN 以上 (20  $\mu$ m の厚みを有する膜に等しい値に制御された) のピン破裂強度

【0095】

この膜のピン破裂強度 (20  $\mu$ m の厚みを有する膜の値に換算された) はこの膜を、丸い先端表面を有する (半径 R のカーブ: 0.5 mm) 1 mm 直径の針を、2 mm / 秒で刺したときに測定される最大負荷により表される。1 つの態様において、この膜のピン破裂強度 (20  $\mu$ m に換算される) は 3,800 mN 乃至 5,000 mN の範囲である。

【0096】

最大負荷は、 $T_1$  の厚みを有する各微小孔性膜を丸い先端表面を有する (半径 R のカーブ: 0.5 mm) 1 mm 直径の針を、2 mm / 秒で刺したときに測定される。この測定された最大負荷  $L_1$  は、 $L_2$  ( $L_1 \times 20$ ) /  $T_1$  の式により、20  $\mu$ m の厚みにおける最大負荷に換算することができ、ピン破裂強度と定義される。

(d) 40,000 kPa 以上の MD 及び TD 引っ張り強度

【0097】

縦方向と横方向の両方において 40,000 kPa 以上の引っ張り強度 (ASTM D-882 の 10 mm 幅の試験片を用いて測定) が特にバッテリーセパレーターとして用いたときに、好適な耐久性のある微小孔性膜の特徴である。MD 引っ張り強度は、例えば、80,000 乃至 150,000 kPa、及び TD 引っ張り強度は、例えば、90,000 乃至 150,000 kPa の範囲である。

(e) 100 % 以上の引っ張り伸び

【0098】

縦方向及び横方向の両方において、100 以上の引っ張り伸び (ASTM D-882 で測定される) がバッテリーセパレーターとして用いたときに特に好適な耐久性を有する微小孔性膜特徴である。

(f) 12 % 以下の 105 における TD 熱収縮及び 12 % 以下の 105 における MD 熱収縮

【0099】

150 における垂直平面方向の膜の収縮比は以下のように測定される。(i) 機械方向及び横断方向の両方において室温で微小孔性膜の試験片をサイズを測定する (ii) いかなる荷重もかけずに、105 で 8 時間、微小孔性膜の試験片を平衡化する、及び (iii) 機械及び横断方向の両方において膜のサイズを測定する。機械方向又は横断方向のいずれかの熱 (又は「熱的 (thermal)」) 収縮比は (i) の測定の結果を (ii) の測定の結果で割って、得られた商をパーセンテージであらわす。

【0100】

1 つの態様において、この微小孔性膜は 105 において 10 % 以下、例えば、1 % 乃至 9.5 % の範囲の TD 熱収縮率、105 において 8 % 以下、例えば、1 % 乃至 7.5 % の範囲の MD 熱収縮率を有する。

(g) 熱圧縮後の 20 % 以下の厚み変動比 (絶対値で表現される)

【0101】

5 分の間、2.2 MPa の圧力下で 90 において熱圧縮させた後の厚み変動比は圧縮前の厚みを 100 % として、通常 20 % 以下である。厚み変動比が 20 % 以下である微小孔性膜セパレーターを含むバッテリーは好適な大きなキャパシティー及び好適なサイクル性を有する。1 つの態様において、膜の厚み変動比は 10 % 乃至 20 % の範囲である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 2 】

熱圧縮後の厚み変動比を測定するためには、微小孔性膜を一組の高度に水平な板の間に置き、5分間、90°で2.2MPa(22kgf/cm<sup>2</sup>)の圧力で圧縮機械により熱圧縮して、平均の厚みを決定する。厚み変動比は、(圧縮後の平均厚さ - 圧縮前の平均厚さ) / (圧縮前の平均厚さ) × 100の式により計算する。

## 【 0 1 0 3 】

1つの態様において、熱圧縮後の厚み変動は10%以下、例えば、1%乃至10%の範囲である。

(h) 700秒 / 100cm<sup>3</sup> 以下の熱圧縮後の空気透過性

## 【 0 1 0 4 】

前述の条件の下で熱圧縮したときの微小孔ポリオレフィン膜は700秒 / 100cm<sup>3</sup>以下の空気透過性(ガーリー値)を有する。そのような膜を用いるバッテリーは好適な大きなキャパシティー及びサイクル性を有している。この空気透過性は好ましくは600秒 / 100cm<sup>3</sup>以下、例えば、200秒 / 100cm<sup>3</sup>乃至550秒 / 100cm<sup>3</sup>の範囲である。

## 【 0 1 0 5 】

熱圧縮後の空気透過性はJISP8117に従って測定することができる。

(i) 3 × 10<sup>2</sup> nm以上の表面粗さ

## 【 0 1 0 6 】

この微小孔性膜の表面粗さは動力モードの原子間力電子顕微鏡(AMF)により測定され、通常3 × 10<sup>2</sup> nm以上(膜全体の平均最大高低差)である。この膜の表面粗さは好ましくは3.5 × 10<sup>2</sup> nm以上、例えば、400nm乃至700nmである。

(i) 1.5以上の電解液吸収速度

## 【 0 1 0 7 】

動的表面引っ張り測定装置(Eko Instruments Co., Ltd.より入手可能な高性能電子天秤を備えたDCAT21)を用いて、微小孔性膜のサンプルを600秒間電解液に浸し、(電解質: 1mol/LのLiPF<sub>6</sub>、溶媒: エチレンカルボネート/ジメチルカルボネートを3/7の容量比)を18°で維持し、式[含浸後の微小孔性膜の重量(グラム) / 含浸前の微小孔性膜の重量(グラム)]により電解溶液吸収性を決定する。この電解液吸収速度は相対的な量により表され、比較例8の微小孔性膜における電解溶液吸収性は1である。他の態様において、膜の電解溶液吸収速度は2.5乃至6の範囲の間である。

(k) 140°以下のシャットダウン温度

## 【 0 1 0 8 】

膜のシャットダウン温度は140°以下、例えば、130°乃至139°である。この微小孔性膜のシャットダウンは以下のように熱機械解析(セイコーインスツルメンツにより入手可能なTMA/SS600)により測定される。3mm × 50mmの長方形のサンプルをサンプルの長軸が横断方向になり、短軸が機械方向に沿うように微小孔性膜から切り出す。このサンプルを10mmのチャック距離で、即ち、上方のチャックと下方のチャックの距離が10mmになるように、熱機械解析内にセットする。下方のチャックは固定されており、上方のチャックでサンプルに19.6mNの負荷をかける。このチャック及びサンプルを加熱可能なチューブの中に封入する。30°でスタートし、チューブの内部温度を5°/分で上げていき、19.6mNの負荷の下でサンプルの長さの変化を0.5秒の間隔で測定し、温度を高くする毎に記録をしていく。この温度は200°まで上げられる。「シャットダウン温度」はこの膜を製造するのに用いたポリマーの中で最も低い融点を有するポリマーの融点付近で観察される変曲点の温度である。

(l) 150°以上のメルトダウン温度

## 【 0 1 0 9 】

メルトダウン温度は以下の手順で測定される。3mm × 50mmの長方形のサンプルをサンプルの長軸が横断方向になり、短軸が機械方向に沿うように微小孔性膜から切り出す

10

20

30

40

50

。このサンプルを  $10\text{ mm}$  のチャック距離で、即ち、上方のチャックと下方のチャックの距離が  $10\text{ mm}$  になるように、熱機械解析（セイコーインスツルメンツより入手可能な TMA/SS6000）内にセットする。下方のチャックは固定されており、上方のチャックにおいてサンプルに  $19.6\text{ mN}$  の負荷をかける。このチャック及びサンプルを加熱可能なチューブの中に封入する。30 でスタートし、チューブの内部温度を  $5^\circ\text{C}$  /分で上げていき、 $19.6\text{ mN}$  の負荷の下でサンプルの長さの変化を  $0.5$  秒の間隔で測定し、温度を高くする毎に記録をしていく。この温度は  $200^\circ\text{C}$  まで上げられる。このサンプルのメルトダウン温度はサンプルが壊れる、通常約  $145^\circ\text{C}$  乃至約  $200^\circ\text{C}$  の範囲の温度である。

#### 【0110】

1つの態様において、このメルトダウン温度は  $168^\circ\text{C}$  乃至  $185^\circ\text{C}$ 、例えば、 $170^\circ\text{C}$  乃至  $190^\circ\text{C}$ 、又は  $174^\circ\text{C}$  乃至  $185^\circ\text{C}$  の範囲である。

(m)  $20\%$  以下の熔融状態における最大収縮

#### 【0111】

熔融状態における最大収縮は以下の手順で測定する。メルトダウン温度の測定で説明した TMA 法を用いて、 $135^\circ\text{C}$  乃至  $145^\circ\text{C}$  の範囲の温度において測定されたサンプル長さを記録した。この膜収縮、すなわちチャックの間の距離の減少が膜収縮である。熔融状態の最大膜収縮は、 $23^\circ\text{C}$  で測定されたチャックの間のサンプル長さ（ $L_1$  は  $10\text{ mm}$ ）から約  $135^\circ\text{C}$  乃至  $145^\circ\text{C}$  の範囲で通常測定された最小の長さを引いた値を  $L_1$  で割ったと定義される、即ち、 $[L_1 - L_2] / L_1 * 100\%$  である。用いた  $3\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  の長方形サンプルはサンプルの長軸が微小孔性膜の横断方向に沿うように、及び短軸が機械方向に沿うように切り出される。

#### 【0112】

1つの態様において、熔融状態における膜の最大 TD 収縮は約  $140^\circ\text{C}$  で生じたことが確認される（前述の TMA 方法）。1つの態様において、この熔融状態における最大 TD 収縮は  $2\%$  乃至  $15\%$  の範囲である。

(n)  $75\%$  以上のシャパシティー回復比

#### 【0113】

キャパシティー回復比はリチウムイオンバッテリーにおいてバッテリーセパレーターとして膜を用いた場合の膜の電気化学的安定性に関する膜の性質である。キャパシティー回復比はパーセントとして表され、高い温度で  $30$  日間バッテリーを貯蔵した後に失われたバッテリー保存容量に関する。電気自動車又はハイブリッド電気自動車の移動のための開始又は動力用いる自動車バッテリー及びパワーツールバッテリー及び相対的に高いパワー、高いキャパシティー製品については、特に、バッテリーの電気チャージの貯蔵能力の損失に敏感であることから、 $75\%$  以上のバッテリー回復比が好ましい。「高いキャパシティー」バッテリーは通常  $1\text{ Ah}$  以上、例えば、 $2.0\text{ Ah}$  乃至  $3.6\text{ Ah}$  を補うバッテリーの能力を意味する。

#### 【0114】

膜のキャパシティー回復比を測定するために、膜と同じ平面寸法を有する  $70\text{ mm}$  の長さ、及び  $60\text{ mm}$  の幅を有する膜を負極と正極の間に膜を置く。負極は天然グラファイトであり、正極は  $\text{LiCoO}_2$  でできている。電解液はエチレンカルボネート（EC）とメチルエチルカルボネート（EMC）（ $4/6$ 、 $\text{V/V}$ ）の混合物内に  $\text{LiPF}_6$  を溶解することにより  $1\text{ M}$  溶液として調製される。この電解液に負極及び正極の間の領域の膜を浸して、バッテリーとする。

#### 【0115】

チャージキャパシティー回復率はバッテリーを  $23^\circ\text{C}$  の温度で、チャージ及びその後ディスチャージし、ディスチャージの間のバッテリーにより供給されたチャージの量を記録することにより測定される（「初期チャージキャパシティー」）。このバッテリーをその後  $80^\circ\text{C}$  の温度に  $30$  日間曝して、その後  $23^\circ\text{C}$  に冷却する。冷却の後、このチャージキャパシティーは再測定される（最終チャージキャパシティー）。このシャパシティー回

10

20

30

40

50

復率は最終チャージシヤパシティーを初期チャージシヤパシティーで割って、100%掛けて%で、決定する。

#### 【0116】

1つの態様において、膜のキャパシティー回復率は77%以上、例えば、78%乃至100%、又は79乃至85%の範囲である。

#### 〔6〕バッテリーセパレーター

#### 【0117】

1つの態様において、本発明の微小孔性膜から形成されたバッテリーセパレーターは約3乃至約200 $\mu\text{m}$ 、又は約5乃至約50 $\mu\text{m}$ 、又は約7乃至約35 $\mu\text{m}$ の厚みを有するが、最も好ましい厚みは製造されるバッテリーのタイプに依存して適宜選択される。

10

#### 〔7〕バッテリー

#### 【0118】

1つの態様において、本発明の多層微小孔性膜は一次及び二次バッテリー、特にリチウムイオン二次バッテリー、リチウム-ポリマー二次バッテリー、ニッケル-水素二次バッテリー、ニッケルカドミウム二次バッテリー、ニッケル-亜鉛二次バッテリー、銀-亜鉛二次バッテリー、特にリチウムイオン二次バッテリーのセパレーターとして用いられる。

#### 【0119】

このリチウムイオン二次バッテリーはセパレーターを介して積層された陽極及び陰極を含み、セパレーターは、通常電解溶液（電解液）の形で電解液を含む。電極の構造は重要ではない。従来の構造が好適である。電極の構造は例えば、陽極と陰極が正反対に設置されているディスク形状のコインタイプのもの、陽極と陰極が平面状に積層されている積層タイプのもの、リボン形状の陽極と陰極がドーナツ状に巻きつけられているものである。

20

#### 【0120】

陽極は通常電流コレクタを含み、電流コレクタ上に形成されたリチウムイオンを吸収及びディスチャージすることができる正極活性物質層を含む。正極活性物質は遷移金属酸化物、リチウム及び遷移金属の複合酸化物（リチウム複合酸化物）、遷移金属硫化物等の無機物質である。この遷移金属はV、Mn、Fe、Co、Ni等である。1つの態様において、リチウム複合酸化物の好適な例としては、リチウムニッケレート、リチウムコバルトエート、リチウムマグネート、 $\text{Li-NaFeO}_2$ に基づく、薄層上のリチウム三価複合物を含む。陰極は電流コレクタ及びこの電流コレクタの上に形成された負の電極活性物質層を含む。この負の電極活性物質層は、天然グラファイト、人工グラファイト、コーク、カーボンブラック等の炭素系物質である。

30

#### 【0121】

この電解溶液は無機溶媒にリチウム塩を溶解することにより得られる溶液である。このリチウム塩は $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、リチウムの低級脂肪族カルボン酸塩、 $\text{LiAlCl}_4$ 等である。これらのリチウム塩は単独又は組み合わせて用いることができる。有機溶媒は、エチレンカルボネート、プロピレンカルボネート、エチルメチルカルボネート、 $\gamma$ -ブチルカルボネート等の高い沸点及び高い誘電率を有する有機溶媒；及び/又は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、ジメチルカルボネート、ジメチルカルボネート等の低い沸点及び低い粘度を有する有機溶媒でよい。これらの有機溶媒は単独又は組み合わせて用いることができる。高い誘電率を有する有機溶媒は高い粘度を有し、低い粘度を有するものは、通常低い誘電率を有することから、これらの混合物を用いることが好ましい。

40

#### 【0122】

バッテリーを組み立てるときには、セパレーター（多層微小孔性膜）を電解液に浸して、イオン透過性を引き起こさせる。含浸処理法の選択は重要ではない。従来の含浸方法を用いることができる。例えば、この含浸処理は室温で電解溶液に多層微小孔性膜を浸すこ

50

とにより行われる。

#### 【 0 1 2 3 】

バッテリーを組み立てるための方法は重要ではない。従来のバッテリーを組み立てる方法を用いることができる。例えば、円筒形のバッテリーを組み立てる場合、電極シート、多層微小孔性膜により形成されたセパレーター、及び負極シートを順番に積層し、得られた積層体をドーナツ型の電極集合体に巻きつける。ドーナツ型に巻きつける場合、ショートしないように、第二セパレーターが必要な場合がある。得られた電極集合体をバッテリー管に詰め込み／成形して、前述の電解溶液に浸して、正極の末端に安全バルブを取り付けて蓋をしたバッテリーをガasketによりバッテリー缶に詰めて、バッテリーにする。このバッテリーは充電の源又は受信装置として用いることができる。

10

#### 【実施例】

#### 【 0 1 2 4 】

本発明は以下の実施例を参照することにより、より広く一般化することができる。これらの実施例は本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

#### 【 0 1 2 5 】

#### ( 1 ) 第一ポリオレフィン溶液の調製

( a )  $5.6 \times 10^5$  の Mw 及び 4.05 の MWD を有する 第一ポリエチレンレジン を 40 %、( b )  $1.9 \times 10^6$  の Mw 及び 5.09 の MWD を有する 第二ポリエチレンレジン を 10 %、( c )  $1.1 \times 10^6$  の Mw、114 J / g の Hm、及び 5 の MWD を有する 第一ポリプロピレンレジン を 37.5 %、及び ( d )  $6.6 \times 10^5$  の Mw、103.3 J / g の Hm、及び 11.4 の MWD を有する第二ポリプロピレンを 12.5 % 含む第一ポリオレフィン組成物を乾燥ブレンドにより調製した。パーセンテージは第一ポリオレフィン組成物の重量に基づく。この組成物中のポリエチレンレジン は 135 の融点、100 の結晶分散温度を有する。

20

#### 【 0 1 2 6 】

得られた第一ポリオレフィン組成物の 25 重量部 を内部直径が 58 mm で、L / D 比が 42 のストロングブレンド二軸押出し成形機に装填し、75 重量部 の液体パラフィン ( 40 で 50 c s t ) をサイドフィーダーを通じて、この 2 軸押出し成形に供給した。溶融ブレンドは 210 で 200 r p m で行って、第一ポリオレフィン溶液を得た。

30

#### ( 2 ) 第二ポリオレフィン溶液の調製

#### 【 0 1 2 7 】

第二ポリオレフィン溶液を以下の点を除いては、第一ポリオレフィン溶液と同様に調製した。( a )  $5.6 \times 10^5$  の Mw と 4.05 の MWD を有する第一ポリエチレンを 80 % と ( b )  $1.9 \times 10^6$  の Mw と 5.09 の MWD を有する第二ポリエチレンレジン を 20 % 含む第二ポリオレフィン組成物を乾燥ブレンドで調製した。パーセンテージは第二ポリオレフィン組成物の重量に基づく。この組成物中のポリエチレンレジン は融点が 135 で結晶分散温度が 100 である。

#### 【 0 1 2 8 】

得られた第二ポリオレフィン組成物の 30 重量部 を内部直径が 58 mm で、L / D 比が 42 のストロングブレンド二軸押出し成形器に装填し、75 重量部 の液体パラフィン ( 40 で 50 c s t ) をサイドフィーダーを通じて、この 2 軸押出し成形に供給した。溶融ブレンドは 210 で 200 r p m で行って、第二ポリオレフィン溶液を得た。

40

#### ( 3 ) 膜の製造

#### 【 0 1 2 9 】

第一及び第二ポリオレフィン溶液を 2 軸押出し成形機から 3 層押出し成形用 T ダイへ供給し、第一ポリオレフィン溶液層 / 第二ポリオレフィン溶液層 / 第一ポリオレフィン溶液層 の厚み比が 10 / 80 / 10 である押出し成形物 ( 積層体とも言う ) に押出し成形した。この押出し成形物を 20 に維持されている冷却ロールを通して冷却して、3 層の ゲル状シート を形成した。この押出し成形物は、115 で機械移動方向 ( 縦方向 ) と横方向

50

に、テンター延伸機を用いて、5倍に2軸延伸された。この延伸された3層ゲル状シートを20cm×20cmのアルミフレームに固定して、25℃に維持されている塩化メチレンの浴槽に浸して、100rpmの振動をかけながら3分間で、液体パラフィンを除去し、室温の空気流れにより乾燥させた。乾燥させた膜を、バッチ延伸機を用いて125℃で横方向に1.4倍の倍率で再延伸した。バッチ延伸機にとりつけたままの再延伸した膜を10分間、125℃で加熱して、3層微小孔性膜を製造した。

#### 実施例 2

##### 【0130】

第一及び/又は第二微小孔性ポリオレフィン膜を第一微小孔性膜/第二微小孔性膜/第三微小孔性膜の順に、25/50/25の厚み比で積層した以外は、実施例1と同様に製造を行った。

10

#### 実施例 3

##### 【0131】

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が50%の第一ポリエチレンレジン、のほかに、5%の第二ポリエチレンレジン、30%の第一ポリプロピレンレジンと15%の第二ポリプロピレンレジンを含む以外は実施例1と同様に製造を行った。パーセンテージは第一ポリオレフィン組成物の重量に基づく。

#### 実施例 4

##### 【0132】

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が40%の第一ポリエチレンレジン、15%の第二ポリエチレンレジン、25%の第一ポリプロピレンレジン、及び20%の第二ポリプロピレンレジンを含む以外は実施例1と同様に製造を行った。パーセンテージは第一ポリオレフィン組成物の重量に基づく。

20

#### 実施例 5

##### 【0133】

第二ポリプロピレンレジンが $5.7 \times 10^5$ の重量平均分子量、94.6 J/gの融解熱、及び/又は5.9のMWDである以外は、実施例1と同様に製造した。

#### 実施例 6

##### 【0134】

第一ポリオレフィン組成物中の第一ポリプロピレンが $0.9 \times 10^6$ の分子量、106 J/gの融解熱、及び4.5の分子量分布を有する以外は、実施例1と同様に製造した。

30

#### 比較例 1

##### 【0135】

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が50%の第一ポリエチレンレジンを含み、第二ポリエチレンレジンは含まず、37.5%の第一ポリプロピレンレジンと12.5%の第二ポリプロピレンレジンを含む以外は、実施例1と同様に製造した。パーセンテージは第一ポリオレフィン組成物に基づいている。第一及び第二微小孔性ポリオレフィン膜を第一微小孔性膜/第二微小孔性膜/第一微小孔性膜/の順に、厚みの比が40/20/40になるように積層した。

#### 比較例 2

##### 【0136】

第一及び第二微小孔性膜を、第二微小孔性膜/第一微小孔性膜/第二微小孔性膜の順番で、厚み比が10/80/10になるように積層した以外は、実施例1と同様に製造した。

40

#### 比較例 3

##### 【0137】

第一微小孔性膜/第二微小孔性膜/第一微小孔性膜の順位に、厚み比が10/80/10になるように積層し、乾燥後の再延伸を行わない以外は比較例1と同様に製造した。

#### 比較例 4

##### 【0138】

50

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が50%の第一ポリエチレンレジ  
ン及び50%の第二ポリプロピレンレジンを含む以外は実施例1と同様に製造した。パー  
センテージは第一ポリオレフィン組成物の重量に基づく。第一ポリオレフィン組成物中に  
第二ポリプロピレンレジン、第二ポリエチレンレジンは含まれていない。

#### 比較例 5

【0139】

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が50%の第一ポリエチレンレジ  
ン及び50%の第二ポリプロピレンレジンを含む以外は実施例1と同様に製造した。パー  
センテージは第一ポリオレフィン組成物の重量に基づく。第一ポリオレフィン組成物中に  
第一ポリプロピレンレジン、第二ポリエチレンレジンは含まれていない。

10

#### 比較例 6

【0140】

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が50%の第一ポリエチレンレジ  
ンと共に、12.5%の第一ポリプロピレンレジン及び37.5%第二ポリプロピレンレ  
ジンを含む以外は実施例1と同様に製造した。パーセンテージは第一ポリオレフィン組  
成物の重量に基づく。第一ポリオレフィン組成物中に第二ポリエチレンレジンは含まれてい  
ない。

#### 比較例 7

【0141】

第一ポリオレフィン溶液の第一ポリオレフィン組成物が25%の第一ポリエチレンレジ  
ンと共に、 $M_w \times 10^{-6}$ 及び8のMWDを有する第二ポリエチレンレジンを25%含む  
以外は実施例1と同様に製造した。パーセンテージは第一ポリオレフィン組成物の重量に  
基づく。

20

#### 比較例 8

【0142】

第一ポリオレフィン溶液中の第一ポリオレフィン組成物が80%の第一ポリエチレンレ  
ジンと20%の第二ポリエチレンレジンとを含む(乾燥した3層膜の最延伸は行わなかつ  
た)以外は実施例1と同様に製造した。パーセンテージは第一ポリオレフィン組成物の重  
量に基づく。第一ポリオレフィン組成物中に第一及び第二ポリプロピレンレジンは含まな  
かった。

30

#### 性質

【0143】

実施例1乃至6と比較例1乃至8の多層微小孔性膜の性質を以下の表1及び2にまとめた  
。

表 1

性質	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
厚み $\mu\text{m}$	18.0	18.1	17.9	18.0	18.2	18.1
空気透過性	250	240	230	240	250	240
間隙率	53.6	54.9	55.1	54.6	53.8	53.5
破裂強度	4018	4195	3826	4203	4000	4025
引張強度 MD//TD	111720	115100	110000	112000	111000	111900
	112700	116200	109000	113000	112000	112900
引張伸び MD//TD	140	130	130	140	140	140
	140	135	130	145	140	140
熱収縮 MD//TD	6.0	6.5	5.5	5.8	6.0	5.9
	8.9	9.3	8.3	8.7	8.8	8.8
表面粗さ ( $\times 10^2\text{nm}$ )	4.2	4.1	4.0	4.1	4.2	4.2
電解液吸収速度	3.5	3.9	4.2	4.3	3.6	3.6
熱圧縮後の厚み変化%	-9	-7	-6	-6	-10	-9
熱圧縮後の空気透過性	500	480	460	480	500	480
メルトダウン温度 $^{\circ}\text{C}$	177	179	176	175	176	177
最大収縮率%*	14.2	14.9	12.3	14.9	14.3	14.4
キャパシティー回復率 %	80	82	83	81	80	79
シャットダウン温度 $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135

\* 熔融状態における最大収縮率 (約 140 での%)

表 2

性質	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
厚み $\mu\text{m}$	17.8	18.2	18.3	18.4	18.2	18.0	18.1	18.2
空気透過性	420	440	360	280	230	250	270	490
開隙率	56.7	57.3	45.2	50.3	55.2	54.8	54.2	38.3
破裂強度	2842	2646	3724	4214	2842	3136	3724	5292
引張強度 MD//TD	72520	68600	78400	11760	73500	75460	98000	179340
	73500	69580	11662	11858	74480	77420	98980	141120
引張伸び MD//TD	125	125	190	150	130	130	140	140
	125	125	140	145	130	130	140	240
熱収縮 MD//TD	5.3	3.3	8.0	7.1	6.2	6.5	6.3	6.0
	8.2	5.9	5.0	10.1	8.9	8.7	9.4	5.5
表面粗さ ( $\times 10^2 \text{nm}$ )	3.3	2.3	3.3	3.2	33	15	3.4	2.2
電解液吸収速度	4	1.1	2.9	2.3	4.8	4.6	3.4	1
熱圧縮後の厚み変化 %	-6	-15	-15	-8	-16	-8	-8	-20
熱圧縮後の空気透過性	800	1210	1010	780	550	630	520	1020
メルトダウン温度 $^{\circ}\text{C}$	179	175	173	179	162	169	177	148
最大収縮率%*	11.1	8.8	4.8	15.8	4.3	5.2	35.1	32.0
キャパシティー回復率 %	81	70	79	79	80	80	77	63
シャットダウン温度 $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135	135	135

\* 熔融状態における最大収縮率（約 140 $^{\circ}\text{C}$  での %）

#### 【0144】

表 1 より、本発明の多層微小孔性膜は、熱圧縮後にほとんど厚み及び空気透過性に变化をみせず、優れた電解液吸収性のほかに、空気透過性、ピン破裂強度、引っ張り強度、引っ張り伸び、シャットダウン温度、及びメルトダウン温度を含む各種性質を好適なバランスで有していることがわかる。本発明の多層微小孔性膜を含むリチウムイオン二次バッテリーはキャパシティー回復率が 75 % 以上であり、このことは好適な高温保存特性を示している。

#### 【0145】

一方、比較例の微小孔性膜はこれらの性質のバランスが好ましくない。この事は特に、105 $^{\circ}\text{C}$ （従来の測定）において、測定されていた TD 熱収縮率と熔融状態における最大 TD 収縮率とのバランスに関して当てはまる。パラメーターはメルトダウン温度において、またはこの温度付近において、膜の寸法安定性をよく表している。

#### 【0146】

1つのバッテリーの欠陥として、バッテリーセパレーターフィルムとして用いた膜が高温で柔軟になり、膜の二次元安定性が、特に膜のエッジ付近（特に TD エッジ付近）で、損失することがある。膜の幅が減少するので、陽極と陰極の間のスペースが近いと、セパレーターがバッテリーの中でショートすることになる。このことは、特に角柱のバッテリーにおいて顕著であり、膜の幅が少しでも変化すると、バッテリーの反対側において、又はその付近で、陽極と陰極とが接触をしてしまう。この膜は、通常 105 $^{\circ}\text{C}$  では、あまり柔軟にはならないので、105 $^{\circ}\text{C}$  における膜の収縮率はこのような欠陥の信頼できる指標とはならない。反対に、熔融状態での膜の最大 TD 熱収縮率は、膜のシャットダウン温度以上の温度で測定されているので、内部ショートのタイプについての好適な指標となる。

表 1 及び表 2 から見てわかるように、熔融状態における最大 T D 収縮率から、1 0 5 における膜の熱収縮率を予測することはできない。1 0 5 において、1 2 % 以下の T D 熱収縮率を有する膜は 3 0 % より大きな熔融状態における最大 T D 熱収縮率を有する。例えば、比較例 7 及び 8 を参照。本発明は部分的に膜のクラスの発見に基づいている。本明細書でのべるように、この膜は熱収縮性質のバランスが改善されている。

【 0 1 4 7 】

優先権の基礎となる出願を含む、全ての試験、試験手順、及び他の引用文献は、それらの開示が本発明と矛盾せず、参照により援用が法律において認められているすべての法域において、参照により本明細書に援用する。

【 0 1 4 8 】

例示的な形態で説明をしてきたが、特に本発明の精神及び範囲を逸脱せずに、他の変更を当業者が容易に行えることができることは理解されるであろう。即ち、添付の特許請求の範囲は本明細書の実施例及び各種説明に限定されるべきではなく、本発明の属する分野の当業者により均等であるとされている全ての技術的特長を含む、本明細書における特許性のある全ての技術的特長から構成されている。

【 0 1 4 9 】

数値限定の下限值及び上限値が列挙されているが、任意の下限值と上限値を組み合わせた範囲も意図するものである。

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 11/937,956

(32)優先日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(33)優先権主張国 米国(US)

(56)参考文献 特開平09-219184(JP,A)

国際公開第2007/010878(WO,A1)

特開2004-196870(JP,A)

特開平07-216118(JP,A)

特表2010-502472(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B32B 1/00-43/00

H01M 2/14- 2/18