(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4822567号
(P4822567)
(45)発行日　平成23年11月24日(2011.11.24)　(24)登録日　平成23年9月16日(2011.9.16)

(51)Int.Cl.　　F I
C08J 9/26 (2006.01)　C08J 9/26 102
H01M 2/16 (2006.01)　C08J 9/26 CES
H01M 10/052 (2010.01)　H01M 2/16 P
H01M 10/00 102

請求項の数 7　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願2010-542891 (P2010-542891)
(86)(22)出願日　平成21年12月21日 (2009.12.21)
(86)国際出願番号　PCT/JP2009/007060
(87)国際公開番号　WO2010/070930
(87)国際公開日　平成22年6月24日 (2010.6.24)
審査請求日　平成23年4月13日 (2011.4.13)
(31)優先権主張番号　特願2008-324259 (P2008-324259)
(32)優先日　平成20年12月19日 (2008.12.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　309002329
旭化成イーマテリアルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口　昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤　和彦
(72)発明者　稲垣　大助
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィン製微多孔膜及びリチウムイオン二次電池用セパレータ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
幅方向の引張強度に対する長さ方向の引張強度の比が０．７５～１．２５であり、１２０℃における前記幅方向の熱収縮率が１０％未満であり、有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレンを３０質量％以上含有し、かつ、ポリプロピレンを含有しないか又は１２質量％以下含有する、ポリオレフィン製微多孔膜。
【請求項２】
前記引張強度の比が０．８５～１．２５である、請求項１に記載のポリオレフィン製微多孔膜。
【請求項３】
前記幅方向の前記引張強度が１６０ＭＰａ以上である、請求項１～２のいずれか一項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。
【請求項４】
前記幅方向の引張強度が１６０ＭＰａ以上２５０ＭＰａ以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。
【請求項５】
アルミニウムの含有量が１０ｐｐｍ以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項に記載のポリオレフィン製微多孔膜を含有するリチウムイ

オン二次電池用セパレータ。
【請求項７】
請求項６記載のリチウムイオン二次電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリオレフィン製微多孔膜、リチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリオレフィンを素材とするポリオレフィン製微多孔膜は、種々の物質の分離膜、選択透過分離膜、及び隔離材等として広く用いられている。その用途例としては、精密ろ過膜、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、機能材を孔の中に充填させ新たな機能を出現させる機能膜の母材、電池用セパレータなどが挙げられる。中でも、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラなどのモバイル機器に広く備えられているリチウムイオン電池用のセパレータとして、ポリオレフィン製微多孔膜が好適に用いられている。その理由としては、膜の機械強度及び絶縁性能が高いことが挙げられる。
【０００３】
ここで、ノート型パソコンや電動工具などに備えられる円筒型リチウムイオン二次電池には、限られた空間内に収容でき、かつ高容量であることが求められる。従来、そのような観点からリチウムイオン二次電池について、電極や電解液、セパレータとしてのポリオレフィン製微多孔膜についてそれぞれ改良が行われてきた。なお、本明細書でいう「高容量」とは、例えば、一般的な外径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍのサイズを有する円筒型二次電池では、２４００ｍＡｈ以上の容量を有することをいう。また、他の形状や寸法を有する電池では、体積当たりの容量が１４５ｍＡｈ／ｃｍ^{3}以上であることをいう。
【０００４】
特許文献１には、高分子微多孔膜の片面に耐熱性高分子とセラミックフィラーを含む微多孔膜、並びに、該微多孔膜を備えた外径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍのサイズで２５００ｍＡｈの容量を有する円筒型リチウムイオン二次電池が提案されている。
また、特許文献２には、同サイズで２５００～２８４０ｍＡｈの容量を有する円筒型リチウムイオン二次電池が提案されている。
【０００５】
さらに、特許文献３には、触媒残渣量が３００ｐｐｍである高密度ポリエチレンを含むポリエチレン組成物からなる微多孔膜が開示されている。また、特許文献４には、品質に優れたポリオレフィン製微多孔膜が開示されている。そして、特許文献５には、分子量が５０万以下のポリエチレンを使用したポリオレフィン製微多孔膜が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００７－３２４０７３号公報
【特許文献２】特開２００７－１５７４５８号公報
【特許文献３】特開２００２－１２８９４２号公報
【特許文献４】特表２００８－５０６００３号公報
【特許文献５】特開平６－９６７５３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら近年、円筒型電池については高容量化に伴い、従来と同程度の安全性試験結果を得ることが指数関数的に困難になっている。例えば、電極活物質の滑落により生じ

た異物が高容量電池を製造する際の電池巻回時に巻き込まれた場合、高容量化に伴いセパレータが薄膜化されているため、電極活物質がセパレータを貫通して短絡する可能性が高くなる。その上、高容量電池においては短絡した場合のジュール発熱も大きくなる傾向となり、電池の安定性が低下する可能性がある。

また、比較的高温でのサイクル特性に関しても、従来以上に電極の膨張収縮率が高いこと、設定温度以上に電池内部が発熱しセパレータが収縮しやすいこと、などの理由で、電池の容量の低下が著しくなりサイクル特性に劣る可能性がある。

【０００８】

特許文献１に記載された微多孔膜は、高耐熱多孔質層を含むことで安全性を高めてはいるが、内部短絡を未然に防ぎ、かつ電池の高温サイクル特性を向上させる観点においては、なお改善の余地を有する。

また、特許文献２に記載された微多孔膜は、その好ましい態様として、積層構造であることが示されており、また、その孔径及び気孔率の好ましい範囲が規定されている。ところが、そのような微多孔膜の高容量リチウムイオン二次電池への適用を考えた場合、特に異物などに対する耐性について検討がなされておらず、なおも改善の余地を有する。

【０００９】

さらに、上記特許文献３～５に記載された微多孔膜はいずれも、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用するにあたって、近年、特に必要とされている不純物への配慮がなく、あるいは不十分であり、なお改善の余地を有するものである。

【００１０】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、異物などに対する良好な耐性を有し、かつ高温サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現し得る、ポリオレフィン製微多孔膜、リチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【００１１】

また、本発明は、膜中の異物が少なく品質に優れ、かつ非水電解液系二次電池用セパレータとして使用した際に良好なサイクル特性を示すポリオレフィン製微多孔膜リチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池を提供することを別の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特に所定以上の高容量を有する電池では、安全性及びサイクル特性に対するセパレータへの依存度が急激に増大することを見出した。そして、特定の膜物性を有するポリオレフィン製微多孔膜が上記課題を解決し得ることを本発明者らは見出し、本発明を完成するに至った。

【００１３】

また、本発明者らは上述の別の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、アルミニウムの含有量が特定量以下に調整されたポリオレフィンを用いて形成されたポリオレフィン製微多孔膜が、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１４】

すなわち、本発明は下記の通りである。

［１］幅方向の引張強度に対する長さ方向の引張強度の比が０．７５～１．２５であり、１２０℃における前記幅方向の熱収縮率が１０％未満であり、有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレンを３０質量％以上含有し、かつ、ポリプロピレンを含有しないか又は１２質量％以下含有する、ポリオレフィン製微多孔膜。

［２］前記引張強度の比が０．８５～１．２５である、［１］のポリオレフィン製微多孔膜。

［３］前記幅方向の前記引張強度が１６０ＭＰａ以上である、［１］～［２］のいずれか一つのポリオレフィン製微多孔膜。

［４］前記幅方向の引張強度が１６０ＭＰａ以上２５０ＭＰａ以下である、［１］～［３

］のいずれか一つのポリオレフィン製微多孔膜。
［５］アルミニウムの含有量が１０ｐｐｍ以下である、［１］～［４］のいずれか一つのポリオレフィン製微多孔膜。
［６］［１］～［５］のいずれか一つのポリオレフィン製微多孔膜を含有するリチウムイオン二次電池用セパレータ。
［７］［６］のリチウムイオン二次電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池。
【発明の効果】
【００１５】
本発明によれば、異物などに対する良好な耐性を有し、かつ高温サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現し得る、ポリオレフィン製微多孔膜、リチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。
【００１６】
また、本発明によれば、膜中の異物が少なく品質に優れ、かつ非水電解液系二次電池用セパレータとして使用した際に良好なサイクル特性を示すポリオレフィン製微多孔膜リチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
【００１８】
本実施形態のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン製微多孔膜（以下、単に「ＰＯ微多孔膜」と略記することがある。）を含有し、好ましくはＰＯ微多孔膜からなる。当該微多孔膜は、膜厚方向に連通孔を有し、例えば三次元網状骨格構造を有する。また、当該微多孔膜は、幅方向（長さ方向と直交する方向。以下、「ＴＤ」と略記することがある。）の引張強度に対する長さ方向（原料樹脂吐出方向及び機械方向と同義。以下、「ＭＤ」と略記することがある。）の引張強度の比であるＭＤ／ＴＤ引張強度比が、０．７５～１．２５であり、かつ１２０℃でのＴＤの熱収縮率が１０％未満である。
【００１９】
本実施形態のセパレータはこのような構成を採用することで、特に高容量のリチウムイオン二次電池に求められる良好な耐異物特性と高温サイクル特性とを実現し得る。その理由については詳細には明らかになっていないが、以下のように考えることができる。まず、ＭＤ／ＴＤ引張強度比を０．７５～１．２５、好ましくは０．８０～１．２５、より好ましくは０．８５～１．２５とすることは、電池内部に異物が存在した場合、その高い等方性により、膜厚方向の突刺強度が同等であっても、異物に対する極めて高い耐性の発現に寄与するものと考えられる。つまり、上述の範囲のＭＤ／ＴＤ引張強度比は、異物の形状が一様ではないという実際の電池内の環境下において、あらゆる形状の異物に対し、最も極めて優れた強度バランスと考えられる。同様の観点から、ＭＤ／ＴＤ引張強度比の上限は、１．２０であると好ましく、１．１０であるとより好ましい。
【００２０】
その上、このような引張強度比を備えつつ、ＰＯ微多孔膜の１２０℃におけるＴＤの熱収縮率を１０％未満、好ましくは８％未満、更に好ましくは６％未満とすることは、ＭＤに張力が印加された状態で巻回されている電池内部のセパレータの、高温環境下での変形方向が規制され、その結果として、収縮による膜の気孔率低下が良好に抑制されて、サイクル特性の低下が抑制されるものと推認される。更に、異物による微小な内部短絡が発生した際、セパレータの穴の広がりを最小限に抑えることもでき、発熱の速度を遅延させ得、結果として、短絡による発火に必要な外部圧力を高めるという驚くべき効果も発現されるものと考えられる。また、１２０℃におけるＴＤの熱収縮率の下限は特に限定されず、例えば０．１％以上であれば、本発明による上述の効果をより有効かつ確実に奏し得るの

で好ましく、１％以下の範囲で膨張してもよい。

【００２１】

さらに、ＰＯ微多孔膜の１０５℃におけるＴＤの熱収縮率を３％未満、好ましくは１％未満、更に好ましくは０．５％未満とすることは、上記１２０℃におけるＴＤ熱収縮率を上述の範囲とすることと同様の理由から好ましい。また、ＰＯ微多孔膜が、１０５℃においてＴＤに１％以下の範囲で膨張してもよい。

【００２２】

上記ＰＯ微多孔膜のＴＤの引張強度は１６０ＭＰａ以上であることが好ましく、１７０ＭＰａ以上であることがより好ましい。セパレータは、正・負電極エッジ部にＰＯ微多孔膜のＭＤと平行に接することになるため、ＴＤに引っ張られやすくなると考えられる。また、電極エッジ部からの滑落物質はＰＯ微多孔膜のＴＤと比してＭＤに長い状態で存在する確率が高いと考えられ、その滑落物質と接することでもセパレータは、ＴＤに引っ張られやすくなると考えられる。理由は明らかではないものの、ＭＤ／ＴＤ引張強度比とＴＤの引張強度とを上記範囲に設定することは、電極エッジ部への耐性、及び、滑落物質への耐性をより向上させる方向に作用し得る。その引張強度の上限値は特に制限はないが、収縮率との兼ね合いから５００ＭＰａが好ましく、３００ＭＰａがより好ましく、２５０ＭＰａが更に好ましい。

【００２３】

ＰＯ微多孔膜の気孔率は、高温サイクル性をより向上させる観点から、好ましくは３０％以上、より好ましくは３５％以上、更に好ましくは４０％以上である。また、膜強度を維持しかつ自己放電を抑制する観点から、その気孔率は９０％以下であると好ましく、より好ましくは８０％以下、更に好ましくは５０％以下である。

【００２４】

ＰＯ微多孔膜の透気度は、高温サイクル性をより向上させる観点から、好ましくは３０秒以上、より好ましくは５０秒以上、更に好ましくは８０秒以上である。また、膜強度を維持しかつ自己放電を抑制する観点から、その透気度は６００秒以下であると好ましく、より好ましくは５００秒以下、更に好ましくは４００秒以下である。

【００２５】

ＰＯ微多孔膜の突刺強度（絶対強度）は、３Ｎ以上であることが好ましく、４Ｎ以上がより好ましい。突刺強度を３Ｎ以上とすることは、そのＰＯ微多孔膜を電池用セパレータに含有する場合、電極材等の鋭利部がＰＯ微多孔膜に突き刺さった際にも、ピンホールや亀裂の発生を低減し得る観点から好ましい。突刺強度の上限は、好ましくは１０Ｎ、より好ましくは８Ｎである。

【００２６】

また、ＰＯ微多孔膜の膜厚に特に限定はないが、膜強度の観点から１μｍ以上であることが好ましく、電池容量の観点より３０μｍ以下であることが好ましい。従来以上に高容量を求められる近年の円筒型高容量電池に使用されるという観点から、その膜厚は２０μｍ未満であることが好ましく、特に１８μｍ以下であることが好ましい。

【００２７】

なお、各種特性が上記数値範囲内に入るＰＯ微多孔膜を形成するには、例えば、押出時のポリマー濃度及び延伸倍率、抽出後の延伸及び緩和操作、マスターロールの熱処理、原料配合を調整する方法等が挙げられる。

【００２８】

また、本実施形態においてＰＯ微多孔膜は、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜からなる単層体のみでなく、積層体であってもよい。積層体の具体的な態様としては、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜同士の積層体、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜と、不織布や他の微多膜との積層体、あるいは、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜の表面に無機成分や有機成分を塗布して得られるものが挙げられる。積層体は、上述の各特性が上記数値範囲内にあれば、その形態は限定されない。

【００２９】

次に、ＰＯ微多孔膜の製造方法について説明する。なお、得られるＰＯ微多孔膜が上記各特性の要件を満たしていれば、ポリマーの種類、溶媒の種類、押出方法、延伸方法、抽出方法、開孔方法、熱固定・熱処理方法などにおいて、何ら限定されることはない。

【００３０】

ＰＯ微多孔膜の製造方法として、より具体的には、例えば、下記（ａ）～（ｆ）の各工程を含む方法が挙げられる。

（ａ）ポリオレフィンと、可塑剤と、必要に応じて無機材とを混練する混練工程。

（ｂ）混練工程を経て得られた混練物を押し出す押出工程。

（ｃ）押出工程を経て得られた押出物を、シート状（単層、積層であることは問わない）に成形して冷却固化させるシート成形工程。

（ｄ）シート成形工程を経て得られたシート状成形物を一軸以上の方向へ延伸する延伸工程。

（ｅ）延伸工程を経て得られた延伸フィルムから可塑剤と、必要に応じて無機材とを抽出する抽出工程。

（ｆ）抽出工程を経た延伸フィルムを加熱して熱固定する後加工工程。

【００３１】

以下、各工程について説明する。

（ａ）の混練工程において用いられるポリオレフィンとしては、例えば、エチレン又はプロピレンのホモ重合体、並びに、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン及びノルボルネンよりなる群から選ばれる少なくとも２種以上のモノマーを重合して得られる共重合体が挙げられる。

【００３２】

これらのポリオレフィンとしては、特に限定されず、例えば、有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレンが挙げられる。このようなポリエチレンは、助触媒として有機アルミニウム化合物を用いるチーグラー・ナッタ系触媒、メタロセン触媒等を用いて製造することができる。また、有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレン以外にも、例えば、クロム系触媒を用いて製造されたポリエチレン、及び、過酸化物を触媒にして得られる低密度ポリエチレンも上記ポリオレフィンとして使用できる。その他のポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン、メチルペンテンコポリマー、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体及びエチレン・ノルボルネン共重合体等の環状オレフィンコポリマーが挙げられる。機械的強度及び製膜時の延伸性の観点より、ポリオレフィンが有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレンを３０質量％以上含むことが好ましい。

【００３３】

これらのポリオレフィンは１種を単独で又は２種以上を混合した混合物として用いられる。混合物を用いると、セパレータのヒューズ温度や短絡温度の制御が容易となるため好ましい。特に、例えば、粘度平均分子量（以下「Ｍｖ」と略記することがある。）５０万以上の超高分子量ポリオレフィンとＭｖ５０万未満のポリオレフィンとを混合した混合物は、その適度な分子量分布により、セパレータの強度に等方性を付与しやすいという観点からも更に好ましい。なお、本明細書において、ＭｖはＡＳＴＭ－Ｄ４０２０に準拠して測定されるものである。

【００３４】

混合するポリエチレンは、ＰＯ微多孔膜の孔の閉塞を抑制しつつ、より高温で熱固定を行うことができ、熱収縮率が低減するという点から、高密度のホモポリマーであることが好ましい。また、ＰＯ微多孔膜全体のＭｖは１０万～１２０万であることが好ましく、３０万～８０万であることがより好ましい。Ｍｖが１０万以上であると、異物などに起因して短絡による発熱時に耐破膜性を発現しやすいため好ましく、１２０万以下であると押出工程でのＭＤへの配向が抑制され、等方性を発現しやすいため好ましい。

【００３５】

上述のポリエチレンの混合物に、ポリプロピレン、特に、異なるＭｖを有する複数種の

ポリプロピレンを更に混合することが好ましい。これにより、理由は定かではないが、延伸工程を経た延伸フィルムがＭＤへ配向しやすくなるという特性を抑制し、結果として等方的な特性を得やすくなる。更には、電池において短絡によって局所的に発熱が生じた際、ポリプロピレンの融点である１６０℃付近において、ポリプロピレンの融解による電池内部の吸熱作用が起こり安全性が高まる傾向となるため、ポリプロピレンを混合することが好ましい。

【００３６】

（ａ）の混練工程において用いられるポリオレフィン全体に対する、ポリプロピレンの混合量は、１～８０質量％であることが好ましく、より好ましくは２～５０質量％、特に好ましくは３～２０質量％、最も好ましくは５～１０質量％である。ポリプロピレンの混合量が１質量％以上であるとその混合による上記効果が発現しやすく、８０質量％以下であると透過性を確保しやすくなる。

なお、ポリオレフィンの配合割合は、ポリオレフィンと可塑剤と必要に応じて配合される無機材との合計質量に対して、好ましくは１～６０質量％、より好ましくは１０～４０質量％である。

【００３７】

（ａ）の混練工程において用いられるポリオレフィンには、さらに、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料などの公知の添加剤を混合してもよい。

【００３８】

可塑剤としては、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成し得る有機化合物が挙げられる。具体的には、例えば、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、パラフィン油（流動パラフィン）が可塑剤として挙げられる。これらのうち、パラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。

【００３９】

可塑剤の配合割合は特に限定されないが、得られるＰＯ微多孔膜の気孔率の観点から、ポリオレフィンと、可塑剤と、必要に応じて配合される無機材との合計質量に対して２０質量％以上が好ましく、粘度の観点から９０質量％以下が好ましい。押出機から押し出された後のＭＤ配向を低減させやすいという観点から、この配合割合は好ましくは５０～８０質量％であり、より好ましくは６０～７５質量％である。

【００４０】

無機材としては、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維が挙げられる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、電気化学的安定性の観点から、シリカ、アルミナ、チタニアが好ましい。これらは、本発明の効果を損なわない範囲内でポリオレフィン組成物に添加することができる。

なお、無機材の配合割合は、ポリオレフィンと無機材との合計質量に対して、良好な隔離性を得る観点から５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、高い強度を確保する観点から９９質量％以下が好ましく、９５質量％以下がより好ましい。

【００４１】

一方、ＰＯ微多孔膜中に含まれるアルミニウムの含有量は、１０ｐｐｍ以下であることが好ましく、５ｐｐｍ以下であるとより好ましく、３ｐｐｍ以下であると更に好ましく、

１ｐｐｍ以下であると特に好ましい。アルミニウムの含有量が１０ｐｐｍ以下であると、本実施形態のＰＯ微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合に、異物に対する耐性が向上したり、高温における容量維持率が良好となったりする傾向にある。この理由は定かではないが、ＰＯ微多孔膜を製造する際の原料中にアルミニウムが多く残っていると、アルミニウムを起点としたゲルが生成し、外部からの圧力に対して耐性が落ちるからと推察される。また、電池用セパレータとしてのＰＯ微多孔膜中のアルミニウムの存在は、特に高温において電解塩と反応する場合があり、容量維持率を低下させる可能性がある。一方、ＰＯ微多孔膜中のアルミニウムの含有量の下限は、特に限定されないが、電解塩の分解に由来し、電池反応に悪影響を与えるフッ化水素を吸着するという観点から、アルミニウムの含有量が０．１ｐｐｍ以上であることが好ましい。

【００４２】

アルミニウムの含有量を１０ｐｐｍ以下に調整する手段としては、アルミニウムの形態及び混入源は様々であるため種々挙げられるが、ポリオレフィンの重合工程における有機アルミニウム濃度を低減させることや、ポリオレフィン原料あるいはＰＯ微多孔膜を酸やアルカリで洗浄することが好ましい。

【００４３】

（ａ）の混練工程における混練の方法としては、例えば、まず、原材料の一部又は全部を必要に応じてヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等を用いて事前混合する。次いで、全ての原材料を、一軸押出機、二軸押出機等のスクリュー押出機、ニーダー、ミキサー等により溶融混練する。

【００４４】

なお、混練時において、原料のポリオレフィンに酸化防止剤を所定の濃度で混合した後、それらの混合物の周囲を窒素雰囲気に置換し、窒素雰囲気を維持した状態で溶融混練を行うことが好ましい。溶融混練時の温度は、１６０℃以上が好ましく、１８０℃以上がより好ましい。また、その温度は３００℃未満が好ましい。原料の組成やポリオレフィン濃度によって好ましい温度範囲があるが、溶融混練時の温度は、ＰＯ微多孔膜のＭＤ配向が軽減するような条件であると好ましい。例えば、原料のポリオレフィンのＭｖが高い場合、２５０℃程度の高い温度で溶融混錬することにより、ＭＤ配向を抑制することが好ましい。

【００４５】

（ｂ）の押出工程においては、上記混練工程を経て得られた混練物が、Ｔ型ダイや環状ダイ等を有する押出機により押し出される。このとき、単層押し出しであってもよく積層押し出しであってもよい。押し出しの際の諸条件は、従来と同様であればよい。

【００４６】

次いで、（ｃ）のシート成形工程において、上記（ａ）、（ｂ）の各工程を経て得られた押出物をシート状に成形して冷却固化させる。シート成形により得られるシート状成形物は単層であってもよく、積層であってもよい。シート成形の方法としては、例えば、押出物を圧縮冷却により固化させる方法が挙げられる。冷却方法として、例えば、冷風や冷却水等の冷却媒体に押出物を直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールやプレス機に押出物を接触させる方法が挙げられる。冷媒で冷却したロールやプレス機に押出物を接触させる方法が、膜厚制御が優れる点で好ましい。その場合の冷却温度は押出物が固化する温度であれば特に限定されないが、シート成形時のＭＤ配向を抑制しやすいという観点から、６０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。

【００４７】

次に（ｄ）の延伸工程において、シート成形工程を経て得られたシート状成形物を一軸以上の方向へ延伸する。シート状成形物の延伸方法としては、ロール延伸機によるＭＤ一軸延伸、テンターによるＴＤ一軸延伸、ロール延伸機及びテンター、又は複数のテンターの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターやインフレーション成形による同時二軸延伸が挙げられる。より等方性の高いＰＯ微多孔膜を得るという観点から、同時二軸延伸であることが好ましい。延伸によるトータル（ＭＤ×ＴＤ）の面倍率は、ＰＯ微多孔

膜の膜厚の均一性、引張伸度、気孔率及び平均孔径のバランスの観点より、８倍以上が好ましく、１５倍以上がより好ましく、３０倍以上が更に好ましい。特にその面倍率が３０倍以上であると、高強度のセパレータが得られやすくなる。

【００４８】

（ｅ）の抽出工程では、延伸工程を経て得られた延伸フィルムから可塑剤と、必要に応じて無機材とを抽出する。抽出方法としては、抽出溶媒に延伸フィルムを浸漬する方法、あるいは、延伸フィルムに対して抽出溶媒をシャワー等の噴霧により接触させる方法が挙げられる。抽出溶媒としては、ポリオレフィンに対して貧溶媒であり、且つ可塑剤や無機材に対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが望ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや１，１，１－トリクロロエタン、フルオロカーボン系化合物等のハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、アセトンや２－ブタノン等のケトン類、及びアルカリ水が挙げられる。抽出溶媒はこれらの中から１種を単独で又は２種以上を組み合わせて選択して用いられる。

【００４９】

なお、延伸工程に先立って、シート状成形物から可塑剤と必要に応じて無機材とを抽出してもよい。また、無機材を全工程内のいずれかで全量又は一部抽出してもよく、セパレータ中に残存させてもよい。また、抽出の順序、方法及び回数については特に制限はない。さらに、必要に応じて、無機材を抽出しなくてもよい。抽出の際、脱溶媒によってＴＤへの膜収縮が生じ、ＭＤ及びＴＤへの配向性が変化するため、テンションコントロールによって配向性を制御することが好ましい。

【００５０】

そして、（ｆ）の後加工工程において、抽出工程を経た延伸フィルムを所定の温度で加熱して熱固定する。これにより、ＰＯ微多孔膜としても用いられ得るポリオレフィンを素材とする微多孔膜が得られる。この際の熱処理の方法としては、テンターやロール延伸機を利用して、延伸及び緩和操作を行う熱固定方法が挙げられる。緩和操作とは、膜のＭＤ及び／又はＴＤへ、所定の温度及び緩和率で行う縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜のＭＤ寸法を操作前の膜のＭＤ寸法で除した値、又は、緩和操作後の膜のＴＤ寸法を操作前の膜のＴＤ寸法で除した値、あるいは、ＭＤ、ＴＤの両方向で緩和した場合、ＭＤの膜の緩和率とＴＤの膜の緩和率とを乗じた値のことである。

【００５１】

上記所定の温度は、熱収縮率の観点より１００℃以上が好ましく、気孔率及び透過性の観点より１３５℃未満が好ましい。緩和率は、熱収縮率の観点より、０．９倍以下が好ましく、０．８０倍以下であることがより好ましい。また、しわの発生を防止する観点、並びに気孔率及び透過性の観点より、緩和率が０．６倍以上であることが好ましい。緩和操作は、ＭＤ、ＴＤ両方向で行ってもよい。ただし、ＭＤ又はＴＤのいずれか一方の方向にのみ緩和操作を行ってもよく、これによって、操作方向のみでなく操作と直交する方向にも、熱収縮率を低減することが可能である。

【００５２】

なお、本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法は、上記（ａ）～（ｆ）の各工程に加え、積層体であるＰＯ微多孔膜を得るための工程として、単層体であるポリオレフィンを素材とする微多孔膜を複数枚重ね合わせる工程を含むことができる。また、本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法は、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜の表面に対して、電子線照射、プラズマ照射、界面活性剤の塗布、化学的改質などの表面処理を施す表面処理工程を含んでもよい。さらには、上述の無機材を、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜の片面又は両面に塗工して無機材層を備えたＰＯ微多孔膜を得てもよい。この場合、ＰＯ微多孔膜の全体の厚みに対する無機材層の厚みの割合は、良好な隔離性を得る観点から１％以上であると好ましく、５％以上であるとより好ましい。また、高い強度を確保する観点から、無機材層の厚みの割合は９９％以下であると好ましく、９５％以下であるとより好ましい。

【００５３】
更に、上記後加工工程の後に微多孔膜を巻回したマスターロールに対して、所定の温度の下でエージング処理を施し、その後、マスターロールの巻き返し操作を行うこともできる。これにより、通常ＭＤに強く配向しているマスターロール内の微多孔膜の配向が緩和されやすくなり、等方性の高いＰＯ微多孔膜を得やすくなる。
【００５４】
マスターロールをエージング処理する際の温度は３５℃以上であると好ましく、４５℃以上であるとより好ましく、６０℃以上であると更に好ましい。また、ＰＯ微多孔膜の透過性保持の観点から、その温度は１２０℃以下であると好ましい。エージング処理に要する時間は限定されないが、２４時間以上であると、上記効果が発現しやすいため好ましい。
【００５５】
なお、本実施形態における各種特性（パラメータ）は、特に断りのない限り、後述の実施例における測定方法に準じて測定される。
【００５６】
上述のようにして得られたＰＯ微多孔膜は、所望の形状に加工された後、本実施形態のセパレータとして用いられる。本実施形態のＰＯ微多孔膜からなるセパレータは、従来のセパレータと比較して、特に高容量電池のセパレータとして用いる場合に、優れた高温サイクル特性を示すと同時に、異物に対して高い耐性を有するセパレータを実現し得る。
【００５７】
一方、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上記本実施形態のセパレータと、正極と、負極と、電解液とを備えるものである。このリチウムイオン二次電池は、セパレータとして上記本実施形態のセパレータを備える他は、公知のリチウムイオン二次電池と同様の各部材を備えていればよく、同様の構造を有していればよく、同様の方法により製造され得る。
【００５８】
本実施形態のセパレータは、リチウムイオン二次電池の中でも特に、ノート型パソコン、電動工具、電気自動車、ハイブリッド自動車用といった高容量であることが必要なアプリケーションに好適である。かかる用途により、従来以上の安全性と電池特性とをリチウムイオン二次電池に付与させることが可能となる。また、本実施形態のセパレータは、高容量の円筒型リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適である。
【００５９】
次いで、別の本実施形態について説明する。この本実施形態におけるＰＯ微多孔膜は、アルミニウムの含有量が７０ｐｐｍ以下である。アルミニウムの含有量は、５０ｐｐｍ以下であると好ましく、３０ｐｐｍ以下であるとより好ましく、１０ｐｐｍ以下であると更に好ましく、特に好ましくは３ｐｐｍ以下である。アルミニウムの含有量が７０ｐｐｍ以下であると、本実施形態のＰＯ微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合に、サイクル特性が良好となる傾向にある。また、ＰＯ微多孔膜中の異物が減少する傾向にある。その理由は定かではないが、原料中にアルミニウムが多く残っている場合、アルミニウムを起点としたゲルが生成し異物になりやすいためと推察される。また、そのような異物は、サイクル特性を低下させやすいものと推察される。更に異物が少ないことは、膜厚１０μｍや５μｍといった薄膜化を可能としやすく、近年の高容量リチウムイオン二次電池用のセパレータとして好適である。一方、ＰＯ微多孔膜中のアルミニウムの含有量の下限は、特に限定されないが、電解塩の分解に由来し、電池反応に悪影響を与えるフッ化水素を吸着するという観点から、アルミニウムの含有量が０．１ｐｐｍ以上であることが好ましい。
【００６０】
アルミニウムの含有量を７０ｐｐｍ以下に調整する手段としては、アルミニウムの形態及び混入源は様々であるため種々挙げられるが、ポリオレフィンの重合工程における有機アルミニウム濃度を低減させることや、ポリオレフィン原料あるいはＰＯ微多孔膜を酸や

アルカリで洗浄することが好ましい。

【００６１】

本実施形態において、ＰＯ微多孔膜中のカルシウム、マグネシウム、亜鉛及びバリウムの総含有量は、好ましくは３００ｐｐｍ以下である。その総含有量は、より好ましくは２００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１５０ｐｐｍ以下、特に好ましくは５０ｐｐｍ以下、極めて好ましくは１０ｐｐｍ以下である。一方、その総含有量の下限については、電解塩の分解に由来し、電池反応に悪影響を与えるフッ化水素を吸着するという観点から、総含有量が０．１ｐｐｍ以上であることが好ましい。

【００６２】

これらの金属の総含有量が３００ｐｐｍ以下である場合、ＰＯ微多孔膜が電池用セパレータとして用いる場合に、サイクル特性が良好となる傾向にある。これは、充放電を繰り返すサイクル試験において、カルシウム、マグネシウム、亜鉛及びバリウムといった金属の、電極への電析量が少なくなるためと推察される。

【００６３】

これらの金属は、ポリオレフィンの製造後等に添加された金属石鹸由来であることが主である。上記金属の総含有量を３００ｐｐｍ以下に調整する手段としては、重合後のポリオレフィンへ添加する金属石鹸のブレンド量を調整することが挙げられる。また、市販のポリオレフィン原料を酸洗浄したり、ＰＯ微多孔膜の製造工程において酸洗浄したりして調整することも挙げられる。さらには、ＰＯ微多孔膜を製造する際に用いる押出機内にフィルターを設置してろ過する方法も挙げられる。

【００６４】

本実施形態のＰＯ微多孔膜の素材となるポリオレフィンとしては、特に限定されず、例えば、有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレンが挙げられる。このようなポリエチレンは、助触媒として有機アルミニウム化合物を用いるチーグラー・ナッタ系触媒、メタロセン触媒等を用いて製造することができる。また、有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレン以外にも、例えば、クロム系触媒を用いて製造されたポリエチレン、及び、過酸化物を触媒にして得られる低密度ポリエチレンも上記ポリオレフィンとして使用できる。その他のポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン、メチルペンテンコポリマー、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体及びエチレン・ノルボルネン共重合体等の環状オレフィンコポリマーが挙げられる。機械的強度及び製膜時の延伸性の観点より、ポリオレフィンが有機アルミニウム化合物を助触媒として製造されたポリエチレンを３０質量％以上含むことが好ましい。

【００６５】

本実施形態におけるＰＯ微多孔膜の膜厚は、２μｍ以上１００μｍ以下の範囲が好ましく、５μｍ以上４０μｍ以下の範囲がより好ましく、５μｍ以上３５μｍ以下の範囲が更に好ましい。膜厚が２μｍ以上であると、機械的強度がより十分となる傾向にあり、一方、１００μｍ以下であると、ＰＯ微多孔膜を電池セパレータとして用いる際に、その占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利となる傾向にある。

【００６６】

本実施形態におけるＰＯ微多孔膜の気孔率は、好ましくは２５％以上９０％以下、より好ましくは３０％以上８５％以下、更に好ましくは３５％以上８０％以下の範囲である。気孔率が２５％以上であると、リチウムイオンの透過性が低下し難くなる傾向にあり、一方、９０％以下であると、ＰＯ微多孔膜を電池セパレータとして用いる場合に自己放電の可能性が少なく電池の信頼性が向上する傾向にある。

【００６７】

本実施形態におけるＰＯ微多孔膜の透気度は、好ましくは１秒以上５００秒以下、より好ましくは１０秒以上４５０秒以下、更に好ましくは５０秒以上４００以下の範囲である。透気度が１秒以上であると、ＰＯ微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合に自己放電が少なくなる傾向にあり、５００秒以下であると、良好な充放電特性が得られる傾向にある。

【００６８】
本実施形態におけるＰＯ微多孔膜の突刺強度（絶対強度）は、１Ｎ以上２０Ｎ以下であることが好ましく、より好ましくは２Ｎ以上１５Ｎ以下、更に好ましくは３Ｎ以上１０Ｎ以下の範囲である。突刺強度を１Ｎ以上とすることは、ＰＯ微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合、電極材等の鋭利部がセパレータに突き刺さった際にも、ピンホールや亀裂の発生を低減し得る観点から好ましい。一方、突刺強度が２０Ｎ以下であると収縮が小さくなる傾向にあり、正極と負極との隔離性を維持しやすい。
【００６９】
本実施形態におけるＰＯ微多孔膜の引張強度は、ＭＤ、ＴＤ共に好ましくは５ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下、より好ましくは１０ＭＰａ以上４００ＭＰａ以下、更に好ましくは２０ＭＰａ以上３００ＭＰａ以下である。引張強度が５ＭＰａ以上であると、電池捲回時の張力に対して破断し難くなり、５００ＭＰａ以下であると収縮が小さくなる傾向にあり、正極と負極との隔離性を維持しやすい。
【００７０】
本実施形態におけるＰＯ微多孔膜の引張伸度は、ＭＤ、ＴＤ共に好ましくは２０％以上５００％以下であり、より好ましくは２５％以上４００％以下、更に好ましくは３０％以上３００％以下である。引張伸度が２０％以上であると、異物に対して破断し難くなり、５００％以下であると、ＰＯ微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合に、電池捲回時にセパレータが伸び難くなり、捲回性が向上する。
次に、本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法について、その一例を説明する。
【００７１】
本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法としては、例えば、下記（ａ）～（ｄ）の各工程を含む方法が挙げられる。
（ａ）ポリオレフィン組成物を混練する混練工程。
（ｂ）混練工程を経て得られた混練物からシートを成形するシート成形工程。
（ｃ）シート成形工程を経て得られたシートを延伸して延伸体を成形するシート延伸工程。
（ｄ）上記シート又は上記延伸体から微多孔膜を形成する微多孔膜形成工程。
【００７２】
（ａ）の混練工程は、例えば、ポリオレフィンと、必要に応じて可塑剤及び／又は無機材とを含むポリオレフィン組成物を混練する工程である。（ａ）の混練工程において用いられるポリオレフィンとしては、例えば、エチレン又はプロピレンのホモ重合体、並びに、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン及びノルボルネンよりなる群から選ばれる少なくとも２種以上のモノマーを重合して得られる共重合体が挙げられる。これらは混合物であってもよい。
【００７３】
ポリオレフィンとしてポリエチレンを使用する場合、孔が閉塞せずに、より高温で熱固定を行うことができる観点から、高密度ポリエチレン（ホモポリマー）であることが好ましいが、低密度ポリエチレンであってもよい。
【００７４】
ＰＯ微多孔膜全体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１０万以上１２０万以下であることが好ましく、より好ましくは１５万以上８０万以下である。Ｍｗが１０万以上であると溶融時の耐破膜性が発現しやすくなる傾向にあり、１２０万以下であると後述の押出工程における押し出しが容易となり、また、溶融時の収縮力の緩和が早くなり、耐熱性が向上する傾向にある。
【００７５】
また、ＰＯ微多孔膜が５０万以下のＭｗを有するポリオレフィンを少なくとも含むことは、膜の品質向上の観点から好ましい。これは、Ｍｗが５０万以下のポリオレフィンをＰＯ微多孔膜が含む場合、組成全体の超高分子量成分の割合が相対的に低下し、結果としてアルミニウムを起点とした超高分子量成分のゲルが生じ難くなるためと推測される。上記

観点から、ポリオレフィンとして、５０万以下のＭｗを有するポリオレフィンのみを用いることが特に好ましい。

【００７６】

（ａ）の混練工程において、ポリエチレン以外のポリマーをブレンドする場合、ポリマー全体に対し、ポリエチレン以外のポリマーの割合が１～８０質量％であることが好ましく、より好ましくは２～５０質量％、更に好ましくは３～２０質量％、特に好ましくは５～１０質量％である。ポリエチレン以外のポリマーの割合が１質量％以上であると、例えば、ポリエチレン以外のポリマーがポリエチレンよりも高弾性率のポリマーであれば、電池の充放電時の電極膨張に耐え得る耐圧縮性を保持しやすくなる傾向にある。ポリエチレン以外のポリマーが、ポリエチレンよりも高融点のポリマーであれば、耐熱性が向上する傾向にある。一方、ポリエチレン以外のポリマーの割合が８０質量％以下であると、ポリエチレンとの均一性が向上することにより、透過性を確保しやすくなる傾向にある。

【００７７】

ポリエチレン以外のポリマーとしては、ポリエチレンとの均一性及び耐熱性の観点からポリプロピレンが好ましい。

【００７８】

（ａ）の混練工程において用いられるポリオレフィン組成物には、更に、ステアリン酸マグネシウムやステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料などの公知の添加剤を混合してもよい。

【００７９】

可塑剤としては、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成し得る有機化合物が挙げられる。具体的には、例えば、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、パラフィン油が可塑剤として挙げられる。これらの中でも、孔構造が均一になりやすいという観点からパラフィン油及びジオクチルフタレートが好ましい。また、可塑剤は１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。

【００８０】

可塑剤の配合割合は特に限定されないが、得られるＰＯ微多孔膜の気孔率の観点から、ポリオレフィンと、可塑剤と、必要に応じて配合される無機材との合計質量に対して２０質量％以上であることが好ましく、粘度の観点から９０質量％以下であることが好ましい。

【００８１】

無機材としては、例えば、酸化物系セラミックス、窒化物系セラミックス、粘度鉱物及びガラス繊維が挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を併用することができる。これらは、本発明の効果を損なわない範囲内でポリオレフィン組成物に添加することができる。

【００８２】

（ａ）の混練工程における混練の方法としては、例えば、まず、原材料の一部又は全部を必要に応じてヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等を用いて事前混合する。次いで、全ての原材料を、一軸押出機、二軸押出機等のスクリュー押出機、ニーダー、ミキサー等により溶融混練する。

【００８３】

なお、混練時において、原料のポリマーに酸化防止剤を所定の濃度で混合した後、それらの混合物の周囲を窒素雰囲気に置換し、窒素雰囲気を維持した状態で溶融混練を行うことが好ましい。溶融混練時の温度は、１６０℃以上が好ましく、１８０℃以上がより好ましい。また、その温度は３００℃未満が好ましく、２４０℃未満がより好ましい。

【００８４】

（ａ）の混練工程を経た混練物は、（ｂ）のシート成形工程に先だって、押出工程において、Ｔ型ダイや環状ダイ等を有する押出機により押し出されてもよい。このとき、単層

押し出しであってもよく積層押し出しであってもよい。押し出しの際の諸条件は、従来と同様であればよい。

【００８５】

（ｂ）のシート成形工程は、上記混練工程を経て得られた混練物又は押出工程を経て押し出された混練物を、シート状（単層、積層であることは問わない）に成形する工程である。この際、混練物は、単層のシート状に成形されても積層したシート状に成形されてもよい。シート成形の方法としては、例えば、溶融混練し押し出された混練物を、圧縮冷却により固化させる方法が挙げられる。冷却方法としては、冷風や冷却水等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及び／又はプレス機に接触させる方法が挙げられるが、冷媒で冷却したロール及び／又はプレス機に接触させる方法が、膜厚制御が優れる点で好ましい。

【００８６】

（ｃ）のシート延伸工程は、シート成形工程を経て得られたシートを延伸して延伸体を成形する工程である。シートの延伸方法としては、ロール延伸機によるＭＤ（延伸加工装置の延伸方向）一軸延伸、テンターによるＴＤ（延伸加工装置の幅方向）一軸延伸、ロール延伸機及びテンター、又は複数のテンターの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターやインフレーション成形による同時二軸延伸が挙げられる。延伸によるトータル（ＭＤ×ＴＤ）の面倍率は、ＰＯ微多孔膜の膜厚の均一性、引張伸度、気孔率と平均孔径のバランスの観点から、８倍以上が好ましく、１５倍以上がより好ましく、３０倍以上が更に好ましい。トータルの面倍率が８倍以上であると、高強度となり、かつ、厚み分布が良好のものが得られやすくなる。

【００８７】

（ｄ）の微多孔膜形成工程は、上記（ｂ）のシート成形工程を経たシート又は（ｃ）のシート延伸工程を経た延伸体から微多孔膜を形成する工程である。上記シート又は延伸体から微多孔膜を形成する方法としては、予めポリオレフィン組成物に配合した可塑剤や無機材等を抽出することにより開孔する方法である湿式法、ポリオレフィンのラメラ構造を利用して延伸のみによって開孔する方法（ラメラ開孔法）、又は、ポリオレフィンと無機材との界面を利用して延伸のみによって開孔する方法（フィラー開孔法）である乾式法、のいずれをも採用することができる。なお、これらの方法は併用することも可能である。

【００８８】

ポリオレフィン組成物が可塑剤や無機材を含有する場合、上記シート又は延伸体からこれらを抽出することで、微多孔膜を形成することができる。可塑剤や無機材の抽出は、シート又は延伸体を抽出溶媒に浸漬する方法、あるいは、シート又は延伸体に抽出溶媒を散布する方法により行われる。抽出溶媒としては、ポリオレフィンに対して貧溶媒であり、かつ、可塑剤や無機材に対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが好ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや１，１，１－トリクロロエタン、フルオロカーボン系化合物等のハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、アセトンや２－ブタノン等のケトン類、及びアルカリ水が挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。

【００８９】

なお、可塑剤や無機材は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、全工程内のいずれかで全量又は一部を抽出されてもよいし、ＰＯ微多孔膜中に残存してもよい。また、抽出の順序、方法及び回数は特に制限されない。

【００９０】

一方、乾式法を採用する場合、（ｃ）のシート延伸工程が（ｄ）の微多孔膜形成工程を兼ねることができる。また、（ｃ）のシート延伸工程におけるものと同様の延伸処理を、（ｄ）の微多孔膜形成工程を経て得られる膜に施してもよい。

【００９１】

本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法は、上記（ａ）～（ｄ）の各工程に加え、（ｄ）

の微多孔膜形成工程を経て得られた膜に対して更に熱処理を施す後加工工程を含んでもよい。熱処理の方法としては、テンターやロール延伸機を利用して、延伸及び緩和操作を行う熱固定方法が挙げられる。緩和操作とは、膜のＭＤ及び／あるいはＴＤへ、所定の温度及び緩和率で行う縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜のＭＤ寸法を操作前の膜のＭＤ寸法で除した値、又は、緩和操作後のＴＤ寸法を操作前の膜のＴＤ寸法で除した値、あるいは、ＭＤ、ＴＤ双方を緩和した場合、ＭＤの膜の緩和率とＴＤの膜の緩和率とを乗じた値のことである。

【００９２】

上記所定の温度（緩和操作における温度）は、熱収縮率の観点から１００℃以上が好ましく、気孔率及び透過性の観点から１３５℃未満が好ましい。緩和率は、熱収縮率の観点から０．９倍以下が好ましく、０．８倍以下であることがより好ましい。また、しわの発生を防止する観点、並びに気孔率及び透過性の観点から、緩和率は０．６倍以上であることが好ましい。緩和操作は、ＭＤ、ＴＤ両方向で行ってもよい。ただし、ＭＤ又はＴＤのいずれか一方の方向にのみ緩和操作を行ってもよく、これによって、操作方向だけでなく操作と直行する方向にも、熱収縮率を低減することが可能である。

【００９３】

また、本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法は、積層体であるＰＯ微多孔膜を得るための工程として、単層体であるポリオレフィンを素材とする微多孔膜を複数枚重ね合わせる工程を含むことができる。また、本実施形態のＰＯ微多孔膜の製造方法は、ポリオレフィンを素材とする微多孔膜の表面に対して、電子線照射、プラズマ照射、界面活性剤の塗布、化学的改質などの表面処理を施す表面処理工程を含んでもよい。

【００９４】

本実施形態の製造方法により製造されるＰＯ微多孔膜は、従来の微多孔膜と比較して、品位に優れ、電池のサイクル特性を向上することができる。なお、上述の各種パラメータは、特に断りのない限り、後述する実施例における測定法に準じて測定される。

【実施例】

【００９５】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例１－１～１－１８及び比較例１－１～１－５中の各種特性は下記の方法により測定した。

【００９６】

（１）粘度平均分子量（Ｍｖ）

ＡＳＴＭ－Ｄ４０２０に基づき、デカリン溶媒における１３５℃での極限粘度［η］を求めた。その極限粘度［η］からポリエチレンのＭｖを次式により算出した。

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

同様に極限粘度［η］からポリプロピレンのＭｖを次式により算出した。

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

【００９７】

（２）膜厚（μｍ）

東洋精機製の微小測厚器、ＫＢＭ（商標）を用いて、室温２３±２℃でＰＯ微多孔膜の膜厚を測定した。

【００９８】

（３）気孔率（％）

１０ｃｍ×１０ｃｍ角の試料をＰＯ微多孔膜から切り取ってサンプルを得、その体積（cm^3）と質量（ｇ）とを求めた。それらと膜密度（ｇ／cm^3）とから、ＰＯ微多孔膜の気孔率を次式により算出した。

気孔率＝（体積－質量／膜密度）／体積×１００

なお、膜密度は０．９５ｇ／cm^3と一定にして計算した。

【００９９】

（４）透気度（秒）

ＪＩＳ　Ｐ－８１１７に準拠し、ガーレー式透気度計（東洋精器（株）製、Ｇ－Ｂ２（商標））により、ＰＯ微多孔膜の透気度を測定した。

【０１００】

（５）突刺強度（Ｎ）

カトーテック製のハンディ圧縮試験器であるＫＥＳ－Ｇ５（商標）を用いた。まず、試料ホルダーで微多孔膜を固定した。次に固定されたＰＯ微多孔膜の中央部に対して突刺試験を行った。そのときの最大突刺荷重（Ｎ）を測定し、突刺強度とした。測定条件は下記のとおりであった。

試料ホルダーの開口部の直径：１１．３ｍｍ

針先端の曲率半径：０．５ｍｍ

突刺速度：２ｍｍ／ｓｅｃ

雰囲気温度：２３±２℃

【０１０１】

（６）引張強度（ＭＰａ）、引張伸度（％）

ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠し、島津製作所製の引張試験機、オートグラフＡＧ－Ａ型（商標）を用いて、ＰＯ微多孔膜サンプル（形状；幅１０ｍｍ×長さ６０ｍｍの矩形）のＭＤ、ＴＤについて、引張強度及び引張伸度を測定した。この際、チャック間の距離を２０ｍｍに設定した。更に、試験中のサンプル滑りを防止するために、引張試験機のチャック内側に、厚み１ｍｍのフッ素ゴムを貼り付けた。

引張強度（ＭＰａ）は、サンプル破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除することで求めた。引張伸度（％）は、サンプル破断に至るまでの伸び量（ｍｍ）をチャック間距離（２０ｍｍ）で除して、１００を乗じることにより求めた。

なお、測定条件は、温度２３±２℃、チャック圧０．３０ＭＰａ、引張速度１００ｍｍ／分に設定した。また、チャック間距離を２０ｍｍに確保できないサンプルにあっては、ひずみ速度を一定とした。

【０１０２】

（７）１０５℃及び１２０℃におけるＴＤの熱収縮率（％）

ＰＯ微多孔膜をＭＤに１００ｍｍ、ＴＤに１００ｍｍ切り取って得たサンプルを、所定の温度（１０５℃又は１２０℃）のオーブン中に１時間静置した。このとき、温風が直接サンプルに当たらないよう、サンプルを２枚の紙に挟んだ。オーブンからサンプルを取り出し冷却した後、そのＴＤの長さ（ｍｍ）を測定し、以下の式にて算出した熱収縮率を１０５℃および１２０℃におけるＴＤの熱収縮率（それぞれ１０５℃熱収縮率、１２０℃熱収縮率）とした。なお、サンプル長が確保できないものに関しては、１００ｍｍ×１００ｍｍに入る範囲で、可能な限り長いサンプルを用いた。

熱収縮率（％）＝（１００－加熱後のＴＤの長さ（ｍｍ））／１００×１００

【０１０３】

（８）アルミニウム含有量測定

ポリオレフィン原料又はＰＯ微多孔膜試料約０．２ｇをフッ素樹脂製の密閉式分解容器に秤取り、そこに高純度硝酸５ｍＬを添加して、マイクロウエーブ分解装置（マイルストーンゼネラル株式会社製、商品名「ＥＴＨＯＳ　ＴＣ」、機番１２５５７１）により２００℃で２０分間加熱した後、超純水で５０ｍＬに定容した。

その後、ＩＣＰ質量分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、商品名「Ｘシリーズ　Ｘ７　ＩＣＰ－ＭＳ」、機番Ｘ０１２６）によって測定を行った。

定量方法は内標準法により、各元素濃度０、２、１０、２０μｇ／Ｌの４点検量線によって行った。なお、測定用検液を検量線範囲に収まるように希釈した。また、内標準元素としてコバルト（Ｃｏ）を用いた。

【０１０４】

（９）電池容量（ｍＡｈ）、耐異物特性（圧力／Ｎ）及び容量維持率（％）

ａ．正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物$LiCoO_2$９２．２質量％、導電材と

してリン片状グラファイト及びアセチレンブラックそれぞれ２．３質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）３．２質量％を、N?メチルピロリドン（ＮＭＰ）中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ１５μｍのアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、１３０℃で３分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、正極の活物質塗布量は２５０ｇ／ｍ^2、活物質嵩密度は３．００ｇ／ｃｍ^{3}になるように調整した。得られた成形体を５７．０ｍｍ幅にスリットして帯状の正極を得た。

【０１０５】

ｂ．負極の作製

負極活物質として人造グラファイト９６．９質量％、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩１．４質量％とスチレン?ブタジエン共重合体ラテックス１．７質量％とを精製水に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ１２μｍの銅箔の片面にダイコーターで塗布し、１２０℃で３分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、負極の活物質塗布量は１０６ｇ／ｍ^2、活物質嵩密度は１．３５ｇ／ｃｍ^{3}になるように調整した。得られた成形体を５８．５ｍｍ幅にスリットして帯状の負極を得た。

【０１０６】

ｃ．非水電解液の調製

エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート：＝１：１：２（体積比）の混合溶媒に、溶質としてＬｉＰＦ$_6$を濃度１ｍｏｌ／リットルとなるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【０１０７】

ｄ．電池組立

正極、後述のセパレータ及び負極をこの順で積層した後、常法により巻回電極体を作製した。なお、セパレータの厚みによって巻回数を調整した。得られた巻回電極体の最外周端部を絶縁テープの貼付により固定した。負極から導出したニッケル製リードを電池缶に、正極から導出したアルミニウム製リードを安全弁にそれぞれ溶接して、巻回電極体をＳＵＳ製電池缶の内部に挿入した。その後、非水電解液を電池缶内に５ｇ注入し、ガスケットを介して蓋を電池缶にかしめることにより、外径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍの円筒型二次電池を得た。この円筒型二次電池を充電した後、０．２Ｃ（定格電気容量の１時間率（１Ｃ）の０．２倍の電流）のレートで放電させたときの容量を電池容量とした。

【０１０８】

ｅ．耐異物特性評価／圧力（Ｎ）

上記円筒型二次電池を充電後、アルゴンボックス内でその電池内部より巻回電極体を取り出した。その巻回電極体の最外周の絶縁テープをはさみで電池の円筒軸と平行な方向に切断し、巻回電極体の巻回を途中まで解いた。巻回電極体の切断した位置から巻回方向に２０ｍｍの部分に接触するように、Ａ）直径０．８ｍｍの鉄球５ｍｇ、及び、Ｂ）直径０．８ｍｍ、長さ１．６ｍｍの円柱状の鉄片５ｍｇを配置し、巻回電極体を巻き戻した後、絶縁テープで再度固定した。なお、上記Ｂの円柱状の鉄片は、電極エッジ部からの滑落物質を想定しており、セパレータのＭＤに鉄片の長辺が平行になるようにその鉄片を配置した。

巻き戻した後の巻回電極体をチャック付きのＰＥ製袋に入れ、巻回電極体の鉄球及び鉄片を配置した部分が上方を向くようにして台上に置いた。次いで、１０ｍｍ角の横断面を有する金属角柱の底部に２ｍｍ厚のニトリルゴムシートを貼付した加圧治具を準備した。その加圧治具のニトリルゴムシート側を上記巻回電極体に対向させた状態で、その加圧治具を０．１ｍｍ／秒の速度で下降させた。そして、加圧治具を巻回電極体に押し付けた後、更に加圧して、発火した際の圧力（Ｎ）を測定した。この圧力の値を、耐異物特性（Ａ＋Ｂ）と規定した。また、別途、上記直径０．８ｍｍ、長さ１．６ｍｍの円柱状の鉄片５ｍｇのみを同様に配置、加圧し、発火した際の圧力（Ｎ）を測定した。この圧力の値を、耐異物特性（Ｂ）と規定した。これらの圧力が高いことは耐異物特性が良好であることを

意味しており、特に耐異物特性（Ｂ）に関して、電極エッジ部からの滑落物質への耐性を想定している。

【０１０９】

ｆ．高温サイクル特性（容量維持率（％））

上記ｄのようにして円筒型二次電池を組み立てた後、初回充電を行い、その円筒型二次電池を４５℃に保持したオーブンに収容してエージング処理を行った。続いて、その電池を４５℃に保持したオーブン内に収容した状態で、０．５Ｃ（定格電気容量の１時間率（１Ｃ）に対し０．５倍の電流）のレートで３００回の充放電サイクル試験を行った。３サイクル時点での容量を１００（％）とし、３００サイクル時点の容量を容量維持率（％）として算出した。容量維持率が高いことは、高温サイクル特性が良好であることを意味する。

【０１１０】

［実施例１－１］

Ｍｖが７０万であり、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレンを４５質量％と、Ｍｖが３０万であり、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレンを４５質量％と、Ｍｖが４０万であり、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるホモポリプロピレンとＭｖが１５万であり、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるホモポリプロピレンとの混合物（質量比＝４：３、以下「ＰＰ」という。）１０質量％とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物９９質量％に酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を１質量％添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、窒素雰囲気下で二軸押出機へフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン（３７．７８℃における動粘度７．５９×１０$^{-5}$ｍ^{2}／ｓ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。押し出される全混合物中に占める流動パラフィンの割合が６５質量％となるように、すなわち、ポリマー濃度（以下、「ＰＣ」と略記することがある。）が３５質量％となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。

【０１１１】

次いで、それらを二軸押出機内で溶融混練した。なお、溶融混練条件は、温度：２３０℃、スクリュー回転数：２４０ｒｐｍ、吐出量：１２ｋｇ／ｈとした。

続いて、得られた溶融混練物を、Ｔ－ダイを経て表面温度９０℃に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出物を冷却ロールに接触させ成形（cast）して冷却固化することにより、シート状成形物である原反膜厚２２００μｍのゲルシートを得た。

次に、得られたゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸により延伸シートを得た。設定延伸条件は、ＭＤ倍率を７．０倍、ＴＤ倍率を７．５倍、すなわち、面倍率を７×７．５＝５２．５倍、二軸延伸温度を１２３℃とした。

次いで、得られた延伸フィルムをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して可塑剤である流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

【０１１２】

次に、熱固定（以下、「ＨＳ」と略記することがある。）を行うべく延伸フィルムをＴＤテンターに導いた。そこで、熱固定温度１３０℃、延伸倍率１．７倍の条件でＨＳを行い、その後、緩和率（ＨＳ緩和率）が０．８倍の緩和操作を行った。

次いで、延伸フィルム１０００ｍを巻き取ったマスターロール（ＭＲ）を、６０℃の恒温室内に２４時間放置し、エージング処理（ＭＲエージング処理）を行った。次に、１０ｋｇ/ｍの巻回張力で巻き返しを行い、高容量のリチウムイオン二次電池用のＰＯ微多孔膜を得た。得られたＰＯ微多孔膜及びそれをセパレータとして備えた電池の各種特性を上述のようにして評価した。結果を表１に示す。

【０１１３】

［実施例１－２～１－１８、比較例１－１～１－５］

表１～３に示すように各条件を変更した以外は実施例１－１と同様にしてＰＯ微多孔膜を得た。ただし、実施例１－７では、実施例１－１におけるＭｖが７０万、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるポリエチレンに代えて、Ｍｖが８０万、アルミニウムの含有量が１２ｐｐｍであるポリエチレンを用い、実施例１－１におけるＭｖが３０万、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるポリエチレンに代えて、Ｍｖが２０万、アルミニウムの含有量が１２ｐｐｍであるポリエチレンを用いた。また、実施例１－８及び１－９では、ＨＳを行った直後の延伸フィルムを更にエタノールに浸漬後、１Ｎの塩酸で洗浄し、更に水洗して得られたフィルムを、それ以降のエージング処理、巻き返しに供して高容量のリチウムイオン二次電池用のＰＯ微多孔膜を得た。得られたＰＯ微多孔膜及びそれをセパレータとして備えた電池の各種特性を上述のようにして評価した。結果を表１～３に示す。

【０１１４】

【表１】

		実施例								
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
PC（質量%）		35	35	35	35	35	35	35	35	35
押出温度（℃）		230	240	210	220	230	230	230	230	230
押し出し後のシート成型温度（℃）		90	110	70	90	90	90	90	90	90
PPブレンド（質量%）		10	0	5	8	10	10	10	10	10
原反膜厚（μm）		2200	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
二軸延伸倍率（倍）		7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5
二軸延伸温度（℃）		123	123	123	123	123	123	123	123	123
HS延伸温度（℃）		130	130	130	132	132	132	132	132	132
HS延伸倍率（倍）		1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
HS緩和率（倍）		0.80	0.80	0.80	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
MRエージング		60℃・24h	60℃・24h	60℃・12h	60℃・24h	60℃・24h	60℃・48h	60℃・24h	60℃・24h	60℃・24h
膜厚（μm）		20	18	18	18	18	18	18	18	18
気孔率（%）		40	40	40	40	40	40	40	40	40
透気度（秒）		260	240	240	240	240	240	240	240	240
突刺強度（N）		6.2	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
引張強度（MPa）	MD	165	170	165	160	165	165	165	165	165
	TD	165	142	145	150	165	165	165	165	165
引張強度比（MD／TD）		1.00	1.20	1.14	1.07	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
引張伸度（%）	MD	90	80	70	85	90	90	90	90	90
	TD	110	150	130	120	110	110	110	110	110
105℃熱収縮率（%）		2	2	2	1.5	1	0.1	1	1	1
120℃熱収縮率（%）		3	3	3	2	1	0.1	1	1	1
膜中のアルミニウムの含有量（ppm）		5	5	5	5	5	5	11	3	1
電池容量（mAh）		2580	2800	2810	2800	2790	2800	2820	2810	2810
耐異物特性（A+B）（N）		22	15	17	19	21	22	18	23	24
耐異物特性（B）（N）		22	13	15	17	22	24	19	24	26
容量維持率（%）		90	90	92	93	94	97	95	96	97

【０１１５】

【表２】

		実施例								
		1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
PC（質量%）		35	35	35	32	32	35	35	35	35
押出温度（℃）		230	230	230	240	240	230	230	230	230
押し出し後のシート成型温度（℃）		90	90	90	110	110	90	90	90	90
PPブレンド（質量%）		10	10	10	12	12	10	10	10	10
原反膜厚（μm）		2000	2000	2000	2000	2000	1600	1600	1600	1300
二軸延伸倍率（倍）		7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5	7x7.5
二軸延伸温度（℃）		121	120	119	123	123	121	120	119	121
HS延伸温度（℃）		130	130	130	130	130	130	130	130	130
HS延伸倍率（倍）		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
HS緩和率（倍）		0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
MRエージング		60℃・24h	60℃・24h	60℃・24h	60℃・36h	60℃・48h	60℃・24h	60℃・36h	60℃・36h	60℃・24h
膜厚（μm）		18	18	18	18	18	14	14	14	12
気孔率（%）		40	40	40	40	40	38	38	38	40
透気度（秒）		240	240	240	240	240	290	290	290	240
突刺強度（N）		6.3	6.7	7.0	6.0	6.0	5.2	5.6	6.0	4.4
引張強度（MPa）	MD	175	200	240	155	155	200	220	240	200
	TD	175	200	240	180	180	200	220	240	200
引張強度比（MD／TD）		1.00	1.00	1.00	0.86	0.86	1.00	1.00	1.00	1.00
引張伸度（%）	MD	90	90	90	105	105	70	70	70	70
	TD	110	110	110	90	90	90	90	90	90
105℃熱収縮率（%）		1.5	2	2.5	2	0.1	2	2	2	2
120℃熱収縮率（%）		3	5	9	5	0.1	6	4	4	6
膜中のアルミニウムの含有量（ppm）		5	5	5	5	5	5	5	5	5
電池容量（mAh）		2820	2810	2830	2790	2790	2910	2900	2920	2990
耐異物特性（A+B）（N）		22	24	26	18	20	18	20	22	17
耐異物特性（B）（N）		23	25	28	24	26	20	21	23	19
容量維持率（%）		93	92	91	91	94	89	90	90	89

【０１１６】

【表３】

		比較例				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
PC（質量%）		35	38	35	32	32
押出温度（℃）		230	200	230	255	255
押し出し後のシート成型温度（℃）		90	30	90	120	120
PPブレンド（質量%）		10	0	10	14	14
原反膜厚（μm）		2000	2000	2000	2000	2000
二軸延伸倍率（倍）		7x7.5	7x7.5	7x7.5	7×8.5	7×8.5
二軸延伸温度（℃）		125	123	123	123	126
HS延伸温度（℃）		125	128	125	130	125
HS延伸倍率（倍）		1.6	1.7	1.6	1.9	1.6
HS緩和率（倍）		0.85	0.80	0.85	0.90	0.85
MRエージング		－	－	－	60℃・36h	－
膜厚（μm）		18	18	18	18	18
気孔率（%）		42	40	43	40	43
透気度（秒）		220	240	210	240	210
突刺強度（N）		5.0	6.0	6.0	6.0	4.5
引張強度（MPa）	MD	140	180	165	135	105
	TD	140	140	165	185	145
引張強度比（MD／TD）		1.00	1.29	1.00	0.73	0.72
引張伸度（%）	MD	100	70	90	110	115
	TD	120	120	110	90	90
105℃熱収縮率（%）		10	6	10	3	10
120℃熱収縮率（%）		12	8	12	5	13
膜中のアルミニウムの含有量（ppm）		5	5	5	5	5
電池容量（mAh）		2780	2790	2810	2800	2810
耐異物特性（A+B）（N）		10	12	14	13	8
耐異物特性（B）（N）		10	10	14	18	10
容量維持率（%）		82	87	81	90	80

【０１１７】

実施例２－１～２－１８及び比較例２－１～２－３中の各種特性は下記の方法により測定した。

【０１１８】

（１）重量平均分子量

Ｗａｔｅｒｓ社製のＡＬＣ／ＧＰＣ　１５０Ｃ型（商標）を用い、以下の条件で標準ポリスチレンを測定し、較正曲線を作成した。

カラム：東ソー製　GMH_6－ＨＴ（商標）２本＋GMH_6－ＨＴＬ（商標）２本

移動相：ｏ－ジクロロベンゼン

検出器：示差屈折計

流速　：１．０ｍＬ／分

カラム温度：１４０℃

試料濃度：０．１質量％

【０１１９】

（ポリエチレンの重量平均分子量）

得られた較正曲線における各分子量成分に０．４３（ポリエチレンのＱファクター／ポリスチレンのＱファクター＝１７．７／４１．３）を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得、重量平均分子量を算出した。ポリプロピレンに関しては０．６３を乗じた。

【０１２０】

（２）膜厚（μｍ）

東洋精機製の微小測厚器、ＫＢＭ（商標）を用いて、室温２３±２℃でＰＯ微多孔膜の膜厚を測定した。

【０１２１】

（３）気孔率（％）

１０ｃｍ×１０ｃｍ角の試料をＰＯ微多孔膜から切り取ってサンプルを得、その体積（cm^3）と質量（ｇ）とを求めた。それらと膜密度（ｇ／cm^3）とから、ＰＯ微多孔膜の気孔率を次式により算出した。

気孔率（％）＝（体積－質量／膜密度）／体積×１００

なお、膜密度は、ＰＯ微多孔膜を構成する各成分の密度と混合比とから計算して求めた。

【０１２２】

（４）透気度（秒）

ＪＩＳ　Ｐ－８１１７に準拠し、東洋精器（株）製のガーレー式透気度計（東洋精器（（株）製、Ｇ－Ｂ２（商標））により、ＰＯ微多孔膜の透気度を測定した。

【０１２３】

（５）突刺強度（Ｎ）

カトーテック製のハンディー圧縮試験器であるＫＥＳ－Ｇ５（商標）を用いた。まず、試料ホルダーで微多孔膜を固定した。次に固定されたＰＯ微多孔膜の中央部に対して突刺試験を行った。そのときの最大突刺荷重（Ｎ）を測定し、突刺強度とした。測定条件は下記のとおりであった。

試料ホルダーの開口部の直径：１１．３ｍｍ

針先端の曲率半径：０．５ｍｍ

突刺速度：２ｍｍ／ｓｅｃ

雰囲気温度：２３±２℃

【０１２４】

（６）引張強度（ＭＰａ）、引張伸度（％）

ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠し、島津製作所製の引張試験機、オートグラフＡＧ－Ａ型（商標）を用いて、ＰＯ微多孔膜サンプル（形状；幅１０ｍｍ×長さ１００ｍｍの矩形）のＭＤ、ＴＤについて、引張強度及び引張伸度を測定した。この際、チャック間の距離を５０ｍｍに設定した。また、サンプルの両端部（縁端から各２５ｍｍまで）の片面にセロハ

ンテープ（日東電工包装システム（株）製、商品名「Ｎ．２９」）を貼った状態で測定を行った。更に、試験中のサンプル滑りを防止するために、引張試験機のチャック内側に、厚み１ｍｍのフッ素ゴムを貼り付けた。

引張伸度（％）は、サンプル破断に至るまでの伸び量（ｍｍ）をチャック間距離（５０ｍｍ）で除して、１００を乗じることにより求めた。引張強度（ＭＰａ）は、サンプル破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除すことで求めた。

なお、測定条件は、温度２３±２℃、チャック圧０．３０ＭＰａ、引張速度２００ｍｍ／分で行った。

【０１２５】

（７）アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛及びバリウム含有量測定

ポリオレフィン原料又はＰＯ微多孔膜試料約０．２ｇをフッ素樹脂製の密閉式分解容器に秤取り、そこに高純度硝酸５ｍＬを添加して、マイクロウエーブ分解装置（マイルストーンゼネラル株式会社製、商品名「ＥＴＨＯＳ　ＴＣ」、機番１２５５７１）により２００℃で２０分間加熱した後、超純水で５０ｍＬに定容した。

その後、ＩＣＰ質量分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、商品名「Ｘシリーズ　Ｘ７　ＩＣＰ－ＭＳ」、機番Ｘ０１２６）によって測定を行った。

定量方法は内標準法により、各元素濃度０、２、１０、２０μｇ／Ｌの４点検量線によって行った。なお、測定用検液を検量線範囲に収まるように希釈した。また、内標準元素としてコバルト（Ｃｏ）を用いた。

【０１２６】

（８）ＰＯ微多孔膜中の異物量

得られたフィルム２５ｃｍ×２５ｃｍ中の、直径１ｍｍ以上の異物（フィルムを透過光で観察した際、黒点として観察されるもの）の数を目視で測定した。

【０１２７】

（９）電池評価（サイクル特性）

ａ．非水電解液の調製

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝１：２（体積比）の混合溶媒に、溶質として$LiPF_6$を濃度１．０ｍｏｌ／リットルとなるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【０１２８】

ｂ．負極の作製

負極活物質として人造グラファイト９６．９質量％、及びバインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩１．４質量％とスチレン－ブタジエン共重合体ラテックス１．７質量％とを精製水に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ１２μｍの銅箔の片面にダイコーターで塗布し、１２０℃で３分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、負極の活物質塗布量は１０６ｇ／m^2、活物質嵩密度は１．３５ｇ／cm^3になるように調整した。得られた成形体を４５．０ｍｍ幅にスリットして帯状の負極を得た。

【０１２９】

ｃ．正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物$LiCoO_2$９２．２質量％、導電材としてリン片状グラファイト及びアセチレンブラックそれぞれ２．３質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）３．２質量％を、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ２０μｍのアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、１３０℃で３分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、正極の活物質塗布量は２５０ｇ／m^2、活物質嵩密度は３．００ｇ／cm^3になるように調整した。得られた成形体を４４．０ｍｍ幅にスリットして、帯状の正極を得た。

【０１３０】

ｄ．電池組立

正極、後述のセパレータ及び負極を、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層した後、渦巻状に１２回捲回することで電極板積層体を作製した。この電極板積層体を７０℃の温度条件下、２ＭＰａで３０秒間平板状にプレスし、電池捲回体を得た。次いで、作製した電池捲回体をアルミニウム製電池缶の内部に挿入した。その後、正極から導出したアルミニウム製リードを容器壁に、負極から導出したニッケル製リードを電池缶の蓋端子部に接続した。次に、この電池缶内に非水電解液を注入して密閉した。こうして作製されたリチウムイオン電池は、縦（厚み）６．３ｍｍ、横３０ｍｍ、高さ４８ｍｍの大きさであった。この電池の電池容量は６００ｍＡｈであった。

【０１３１】

ｅ．サイクル特性評価

上記ｄのようにして組み立てた電池の初充放電として、まず１／６Ｃの電流値で電圧４．２Ｖまで定電流充電した後に４．２Ｖの定電圧を保持するように電流値を絞り始めて合計８時間の初充電を行い、次に１／６Ｃの電流で２．５Ｖの終止電圧まで放電を行った。続いて、サイクル充放電として、（ｉ）電流量０．５Ｃ、上限電圧４．２Ｖ、合計８時間の定電流定電圧充電、（ｉｉ）１０分間の休止、（ｉｉｉ）電流量０．５Ｃ、終止電圧２．５Ｖの定電流放電、及び（ｉｖ）１０分間の休止、というサイクル条件で合計５００サイクルの充放電を行った。以上の充放電処理は全て２０℃の雰囲気下にて実施した。その後、上記初充電での放電容量に対する上記５００サイクル目の放電容量の比を１００倍することで、サイクル特性の評価指標となる容量維持率（％）を求めた。

【０１３２】

また、ポリエチレンとして下記の（ＰＥ－１）～（ＰＥ－６）を用い、ポリプロピレンとして下記の（ＰＰ－１）を用いた。

（ＰＥ－１）Ｍｗが１５０万であり、アルミニウムの含有量が１５ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレン。Ｍｗが１５０万であり、アルミニウムの含有量が３０ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレンを１Ｎの塩酸で洗浄して得た。

（ＰＥ－２）Ｍｗが７０万であり、アルミニウムの含有量が１５ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレン。Ｍｗが７０万であり、アルミニウムの含有量が３０ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレンを１Ｎの塩酸で洗浄して得た。

（ＰＥ－３）Ｍｗが３０万であり、アルミニウムの含有量が１５ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレン。Ｍｗが３０万であり、アルミニウムの含有量が３０ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレンを１Ｎの塩酸で洗浄して得た。

（ＰＥ－４）Ｍｗが３０万であり、アルミニウムの含有量が５ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレン。

（ＰＥ－５）Ｍｗが３０万であり、アルミニウムの含有量が１ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレン。

（ＰＥ－６）Ｍｗが３０万であり、アルミニウムの含有量が８０ｐｐｍであるホモポリマーのポリエチレン。

（ＰＰ－１）Ｍｗが３０万であり、アルミニウムの含有量が１ｐｐｍであるホモポリマーのポリプロピレン。

【０１３３】

［実施例２－１］

ポリエチレン（ＰＥ－５）３０質量％に、ポリエチレン（ＰＥ－６）７０質量％を加え、次いで、ポリエチレンの全体量に対し、滑剤としてステアリン酸カルシウムを４０００ｐｐｍ（カルシウム濃度として２８０ｐｐｍ）添加した。こうして得られたアルミニウム濃度が６０ｐｐｍ、カルシウム濃度が２８０ｐｐｍである組成物に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を１質量％添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等の混合物を得た。得られた混合物周囲の雰囲気を窒素で置換した後、その混合物を二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン（３７．７８℃における動粘度７．５９×１０$^{-5}$ｍ^{2}／ｓ）をその押出

機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。押し出される全混合物中に占める流動パラフィンの割合が６５質量％となるように、すなわち、ポリマー濃度（以下、「ＰＣ」と略記することがある。）が３５質量％となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。

【０１３４】

次いで、それらを二軸押出機内で溶融混練した。なお、溶融混練条件は、温度：２００℃、スクリュー回転数：２４０ｒｐｍ、吐出量：１２ｋｇ／ｈとした。

続いて、得られた溶融混練物を、Ｔ－ダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出物を冷却ロールに接触させ成形（cast）することにより、原反膜厚１４００μｍのゲルシートを得た。

次に、得られたゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸により延伸シートを得た。設定延伸条件は、ＭＤ倍率を７．０倍、ＴＤ倍率を７．０倍、すなわち、面倍率を７×７＝４９倍、二軸延伸温度１２５℃とした。

次いで、得られた延伸フィルムをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して可塑剤である流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

【０１３５】

次に、熱固定（以下、「ＨＳ」と略記することがある。）を行うべく延伸フィルムをＴＤテンターに導いた。そこで、熱固定温度１２５℃、延伸倍率１．４倍の条件でＨＳを行い、その後、緩和率（ＨＳ緩和率）が０．８倍の緩和操作を行った。こうして、ＰＯ微多孔膜を得た。得られたＰＯ微多孔膜について、上述のようにして各種特性を評価した。結果を表４に示す。

【０１３６】

［実施例２－２～２－１８、比較例２－１～２－３］

表４～６に示す条件以外は実施例２－１と同様にしてＰＯ微多孔膜を得た。ただし、実施例２－１１では、ＨＳを行った直後の膜を更にエタノールに浸漬後、１Ｎの塩酸で洗浄して、更に水洗及び乾燥してＰＯ微多孔膜を得た。得られたＰＯ微多孔膜について、上述のようにして各種特性を評価した。結果を表４～６に示す。

【０１３７】

【表４】

		実施例								
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
PE－１（質量％）		－	－	70	－	－	－	－	－	－
PE－２（質量％）		－	－	－	100	50	－	－	－	－
PE－３（質量％）		－	－	30	－	50	100	100	100	100
PE－４（質量％）		－	－	－	－	－	－	－	－	－
PE－５（質量％）		30	60	－	－	－	－	－	－	－
PE－６（質量％）		70	40	－	－	－	－	－	－	－
PP－１（質量％）		－	－	－	－	－	－	－	－	－
金属石鹸（ppm）		ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸バリウム	ステアリン酸バリウム	ステアリン酸マグネシウム
		4000	4000	4000	4000	4000	4000	500	260	250
原反膜厚（μｍ）		1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
膜厚（μｍ）		20	20	20	20	20	20	20	20	20
気孔率（％）		40	40	40	40	40	40	40	40	40
透気度（秒）		250	250	250	250	250	250	250	250	250
突刺強度（N）		6	6	7	7	7	6	6	6	6
引張強度（MPa）	MD	150	150	170	170	160	150	150	150	150
	TD	140	140	160	160	150	140	140	140	140
引張伸度（％）	MD	85	85	100	100	90	85	85	85	85
	TD	125	125	140	140	130	125	125	125	125
膜中のアルミニウムの含有量（ppm）		60	32	15	15	15	15	15	15	15
膜中のCa、Mg、Zn及びBaの総含有量（ppm）		280	280	280	280	280	280	100	50	10
PO微多孔膜中の異物量（個／25cm×25cm）		20	12	12	9	6	3	3	3	3
サイクル特性		86	88	88	88	88	88	91	93	95

【０１３８】

【表５】

		実施例								
		2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
PE－１（質量％）		－	－	－	－	－	－	－	－	－
PE－２（質量％）		－	－	－	－	－	－	－	－	－
PE－３（質量％）		50	50	－	－	－	－	－	－	－
PE－４（質量％）		50	50	100	－	－	－	－	－	－
PE－５（質量％）		－	－	－	100	100	100	95	95	95
PE－６（質量％）		－	－	－	－	－	－	－	－	－
PP－１（質量％）		－	－	－	－	－	－	5	5	5
金属石鹸（ppm）		ステアリン酸マグネシウム	ステアリン酸マグネシウム	ステアリン酸マグネシウム	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛
		250	250	250	100	10	2800	2800	2800	2800
原反膜厚（μｍ）		1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	700	350
膜厚（μｍ）		20	20	20	20	20	20	20	10	5
気孔率（％）		40	40	40	40	40	40	40	40	40
透気度（秒）		250	250	250	250	250	250	250	130	80
突刺強度（N）		6	6	6	6	6	6	6	4	3
引張強度（MPa）	MD	150	150	150	150	150	150	150	170	180
	TD	140	140	140	140	140	140	140	150	160
引張伸度（％）	MD	85	85	85	85	85	85	85	80	70
	TD	125	125	125	125	125	125	125	120	110
膜中のアルミニウムの含有量（ppm）		10	1	5	1	1	1	1	1	1
膜中のCa、Mg、Zn及びBaの総含有量（ppm）		10	1	10	10	1	280	280	280	280
PO微多孔膜中の異物量（個／25cm×25cm）		2	0	1	0	0	0	0	0	0
サイクル特性		95	98	95	96	98	89	89	89	89

【０１３９】

【表６】

		比較例		
		2-1	2-2	2-3
PE－１（質量％）		－	－	－
PE－２（質量％）		－	－	－
PE－３（質量％）		－	－	－
PE－４（質量％）		－	－	－
PE－５（質量％）		－	－	－
PE－６（質量％）		100	100	100
PP－１（質量％）		－	－	－
金属石鹸（ppm）		ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム	ステアリン酸カルシウム
		5700	4000	710
原反膜厚（μｍ）		1400	1400	1400
膜厚（μｍ）		20	20	20
気孔率（％）		40	40	40
透気度（秒）		250	250	250
突刺強度（N）		6	6	6
引張強度（MPa）	MD	150	150	150
	TD	140	140	140
引張伸度（％）	MD	85	85	85
	TD	125	125	125
膜中のアルミニウムの含有量（ppm）		80	80	80
膜中のCa、Mg、Zn及びBaの総含有量（ppm）		400	280	50
PO微多孔膜中の異物量（個／25cm×25cm）		35	33	37
サイクル特性		75	83	90

【０１４０】

本出願は、２００８年１２月１９日出願の日本特許出願（特願２００８－３２４２５９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【０１４１】

本発明のＰＯ微多孔膜は、特に高容量のリチウムイオン電池用セパレータとして好適に用いられる。

また、本発明のＰＯ微多孔膜は高品質であり、特に良好なサイクル特性を示すリチウムイオン二次電池用セパレータとしての産業上利用可能性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者　岩切　進一
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　稲葉　真太郎
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

審査官　一宮　里枝

(56)参考文献　国際公開第２００７／０９８３３９（WO，Ａ１）
特開２００８－２４８２３１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１２８９４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J　9/00-9/42
H01M　2/16