(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5680057号
(P5680057)

(45)発行日　平成27年3月4日(2015.3.4)　(24)登録日　平成27年1月16日(2015.1.16)

(51)Int.Cl.			F I		
C08J	9/28	(2006.01)	C08J	9/28	CES
H01M	2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P
B01D	71/26	(2006.01)	B01D	71/26	
B01D	69/06	(2006.01)	B01D	69/06	

請求項の数 5　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2012-503463 (P2012-503463)
(86)(22)出願日　平成22年3月5日(2010.3.5)
(65)公表番号　特表2012-522108 (P2012-522108A)
(43)公表日　平成24年9月20日(2012.9.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/026431
(87)国際公開番号　WO2010/114676
(87)国際公開日　平成22年10月7日(2010.10.7)
審査請求日　平成23年10月14日(2011.10.14)
(31)優先権主張番号　09160965.1
(32)優先日　平成21年5月25日(2009.5.25)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号　09163698.5
(32)優先日　平成21年6月25日(2009.6.25)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　510157580
東レバッテリーセパレータフィルム株式会社
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
(72)発明者　石原　毅
埼玉県川越市並木２７２－１６
(72)発明者　宮岡　聡
栃木県那須塩原市東三島５－９１－９　Ａ－３０１
(72)発明者　河野　公一
埼玉県朝霞市三原３－２９－１０－４０４
(72)発明者　クロウサー，ドナ　ジェー
アメリカ合衆国テキサス州シーブルックモスコート２７２５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微多孔膜、かかる膜の製造方法、およびバッテリーセパレーターフィルムとしてのかかる膜の使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１２３．０～１２６．０℃のＴｍ、１．０×１０^{4}～２．６×１０^{5}のＭｗを有する、エチレンと第二のαオレフィンとのコポリマーである第１のポリオレフィン、１３１．０℃以上のＴｍ、１．０×１０^{5}～９．０×１０^{5}のＭｗを有する第２のポリオレフィン、および１．０×１０^{6}以上のＭｗを有する第３のポリオレフィンを含有する微多孔膜であって、
第１のポリオレフィン４．０～１７．０質量％、第２のポリオレフィン５０．０～９５．０質量％、および第３のポリオレフィン１．０～４６．０質量％を含有することを特徴とし、１．０～３．５８×１０^{2}秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍの標準化透気度を有することを特徴とする微多孔膜。
【請求項２】
膜が、１３０．５℃以下のシャットダウン温度を有することを特徴とする請求項１に記載の微多孔膜。
【請求項３】
請求項１または請求項２に記載の微多孔膜を含むことを特徴とするバッテリーセパレーターフィルム。
【請求項４】
請求項３に記載のセパレーターと、電解質と、負極と、正極とを含む電池であって、前記セパレーターが負極と正極の間に位置することを特徴とする電池。

【請求項５】
電池が、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル亜鉛二次電池、または銀亜鉛二次電池であることを特徴とする請求項４に記載の電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の相互参照）
本出願は、２００９年５月１１日出願の米国特許仮出願第６１／１７７，０６０号および２００９年６月２５日出願の欧州特許出願公開第０９１６３６９８５号；２００９年３月３０日出願の米国特許仮出願第６１／１６４，８２４号および２００９年５月２５日出願の欧州特許出願公開第０９１６０９６４４号；２００９年３月３０日出願の米国特許仮出願第６１／１６４，８１７号および２００９年５月２５日出願の欧州特許出願公開第０９１６０９６５１号；２００９年３月３０日出願の米国特許仮出願第６１／１６４，８３３号および２００９年５月２５日出願の欧州特許出願公開第０９１６０９６６９号；２００９年３月３０日出願の米国特許仮出願第６１／１６４，８２７号および２００９年５月２５日出願の欧州特許出願公開第０９１６０９６７７号；２００９年６月２４日出願の米国特許仮出願第６１／２２０，０９４号および２００９年８月１９日出願の欧州特許出願公開第０９１６８１９４０号の優先権を主張し、それぞれの内容を全体として参照により組み入れるものとする。
【０００２】
本発明は、ポリマーを含み、かつ透気度、シャットダウン温度、および突刺強度のバランスの良い微多孔膜に関する。本発明は、かかる膜の製造方法、およびリチウムイオン二次電池等におけるバッテリーセパレーターフィルムとしてのかかる膜の使用にも関する。
【背景技術】
【０００３】
微多孔膜は、一次電池および二次電池用のセパレーターとして有用である。このような電池としては、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル亜鉛電池、銀亜鉛電池等が挙げられる。微多孔性ポリオレフィン膜をリチウムイオン電池用のセパレーターとして使用する場合、膜の特性が電池の性能に大きく影響する。特に、微多孔性ポリオレフィン膜の透気度およびシャットダウン温度は、一般的に電池の性能に影響する。
【０００４】
バッテリーセパレーターフィルムは、電池の安全域を向上させるために、メルトダウン温度に比べて比較的低いシャットダウン温度を有することが望ましい。通常は、ポリエチレンを含有する微多孔性ポリオレフィン膜は、約１３２℃～１４０℃の比較的高いシャットダウン温度を有する。
【０００５】
高強度および高透気度を有する微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィン（以下、「ＵＨＭＷＰＯ」と呼ぶ）を用いて作製されてきた。例えば特開昭６０－２４２０３５号公報（特許文献１）には、7×10^{5}以上の平均分子量を有するＵＨＭＷＰＯと溶媒とを含有する溶液を押し出すことにより作製されるゲル状シートを成型すること、ゲル状シートから溶媒を除去すること、次いでゲル状シート延伸することを含むプロセスにより作製されるＵＨＭＷＰＯ膜が開示されている。特開平０３－０６４３３４号公報（特許文献２）には、高濃度ＵＨＭＷＰＯ溶液から微多孔膜を製造するために特定の分子量分布を有するポリオレフィン微多孔膜が開示されている。
【０００６】
特開昭６０－０２３９５４号公報（特許文献３）、特開平０３－２０１３６０号公報（特許文献４）、および特開平０５－０２５３０５号公報（特許文献５）には、分岐状低密

度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）および／または直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）を含むバッテリーセパレーターフィルムが開示されている。このフィルムは比較的低いシャットダウン温度を有すると言われている。さらに、特開平１１－２６９２８９号公報（特許文献６）には、シャットダウン温度を下げるために、２～８０質量％の、９５℃～１２５℃の融解ピークを有するほぼ直鎖状のエチレン－α－オレフィンコポリマーを含む微多孔膜が開示されている。シャットダウン温度は改善されるが、比較的低い融解ピークのポリエチレンを使用することによって、特にフィルム製造、電池製造、または電池使用においてポリエチレンの融解ピーク以上の温度を伴う場合には、透気度がより低くなる可能性がある。特開２００２－３３８７３０号公報（特許文献７）には、この透気度の喪失は、例えば１２５℃～１３２℃の範囲といった、比較的高い融解ピークを有するポリエチレンを用いることによって一部克服することができる、ということが開示されている。

【特許文献１】特開昭６０－２４２０３５号公報
【特許文献２】特開平０３－０６４３３４号公報
【特許文献３】特開昭６０－０２３９５４号公報
【特許文献４】特開平０３－２０１３６０号公報
【特許文献５】特開平０５－０２５３０５号公報
【特許文献６】特開平１１－２６９２８９号公報
【特許文献７】特開２００２－３３８７３０号公報

【０００７】

改善はされてきているが、比較的低いシャットダウン温度および比較的高い透気度を有する膜が望まれている。

【発明の概要】

【０００８】

ある実施形態においては、本発明は、１１５．０℃～１３０．０℃の範囲の融解ピーク温度および５．０×10^3～４．０×10^5の範囲の重量平均分子量を有するポリオレフィンを含む微多孔膜に関する。所望により、膜は、５．０×10^2秒／１００ｃｍ^3／２０μｍ以下の透気度および１３０．５℃以下のシャットダウン温度を有する。

【０００９】

別の実施形態においては、本発明は、

(1)希釈剤と、(i)１１５．０℃～１３０．０℃の範囲の融解ピーク温度および５．０×10^3～４．０×10^5の重量平均分子量を有する第１のポリエチレンを含むポリマーとの混合物を押し出す工程、

(2)押出物を少なくとも１つの平面方向に延伸する工程、および

(3)希釈剤の少なくとも一部を延伸押出物から除去して微多孔膜を形成する工程

を含む微多孔膜の製造方法に関する。

【００１０】

別の実施形態においては、本発明は、前述のプロセスで製造される微多孔膜に関する。

【００１１】

別の実施形態においては、本発明は、電解質と、負極と、正極と、負極と正極の間に位置するセパレーターとを含む電池であって、セパレーターが、前述のいずれかの実施形態の微多孔膜を含む、電池に関する。

【００１２】

さらに別の実施形態においては、本発明は、例えば電気自動車、ハイブリッド電気自動車、電動工具、コンピューター、携帯電話、家庭用電化製品等における電源としてのかかる電池の使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】ポリオレフィンの融解ピークおよび重量平均分子量が膜の透気度およびシャットダウン温度に及ぼす影響を示す図である。指定されたポリオレフィンの量を増やすことにより、透気度が低下し、膜シャットダウン温度がより低くなっている。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明は、透気度とシャットダウン温度とのバランスが向上した微多孔膜に関する。微多孔膜が、例えば１３０．０℃以下といった、比較的低い融解ピーク（「Ｔｍ」）を有するポリマーを含むと、膜中のポリマーの量が増加するにつれて膜のシャットダウン温度が低下し膜の透気度が上昇する、ということがわかっている。したがって、比較的高いＴｍのポリマーを用いる場合、シャットダウン温度を抑えるために必要とされる比較的多い量が、透気度の低下にもつながる。１１５．０℃～１３０．０℃の範囲のＴｍおよび５．０×１０^{3}～４．０×１０^{5}の範囲の重量平均分子量（「Ｍｗ」）を有するポリマーを選択することによって、この難点は克服できる、すなわちシャットダウン温度と透気度の両方を向上させることができる、ということがわかっている。図からわかるように、このようなポリマーから製造される微多孔膜は、比較的低い膜シャットダウン温度においても良好な透気度を有する。

【００１５】

図１は、１１５．０℃～１３０．０℃の範囲のＴｍおよび５．０×１０^{3}～４．０×１０^{5}の範囲のＭｗを有するポリエチレンの量を関数とした、ポリエチレン微多孔膜の透気度およびシャットダウン性能を表にしたもの（表Ａ）を図で表したものである。ポリエチレンＡからＤは、望ましい範囲のＴｍおよびＭｗを有する。ポリエチレンＥは比較のために示す。

【表Ａ】

表 A

ポリマー	記号	Tm	Mw	含有量 (wt. %)	シャットダウン温度	透気度
A	◆	125.8°C	38,000	4.9	131.8	243
"	"	"	"	9.8	129.7	234
"	"	"	"	12.3	128.7	238
"	"	"	"	16.4	127.1	242
B	■	122.2°C	45,000	2.5	131	283
"	"	"	"	3.3	130.3	308
"	"	"	"	5.7	128.3	397
"	"	"	"	7.4	127	460
C	▲	123.5°C	120,000	4.9	130.5	284
"	"	"	"	10.7	128.5	339
"	"	"	"	14.8	126.6	477
"	"	"	"	19	124.8	807
D	◇	122.8°C	243,000	8.2	128.7	377
"	"	"	"	9	128.2	401
"	"	"	"	9.8	127.5	431
"	"	"	"	11	126.9	481
E (比較)	●	125.8°C	755,000	8.2	131.6	481
"	"	"	"	10.7	131.4	459
"	"	"	"	12.3	131	512
"	"	"	"	14.8	130	619
"	"	"	"	16.4	129.2	795
"	"	"	"	18	128.9	861

【００１６】

ポリエチレンＥに関しては、１３１．０℃の膜シャットダウン温度においても、膜の透気度は５×１０^{2}秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ超である。図中の他の曲線は、１１５．０℃～１３０．０℃の範囲のＴｍおよび５．０×１０^{3}～４．０×１０^{5}の範囲のＭｗを有するポリエチレン（ポリエチレンＡからＤ）の含有量が増加していく微多孔膜を表している。これらの膜は、膜のシャットダウン温度が例えば１３０．５℃以下といった比較的低

い場合においても、比較的高い透気度（５．０×１０^{2}秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ以下）を有する。

[1]微多孔性ポリオレフィン膜の製造に用いる材料の組成

【００１７】

ある実施形態においては、微多孔膜は、ポリマーと希釈剤との混合物を押し出すことにより作製される。希釈剤は、ポリマー用の溶媒であってもよい。ポリマーが希釈剤に可溶であるか、または希釈剤と混和する場合、このポリマー－希釈剤混合物はポリマー溶液と呼ぶことができる。ポリマーがポリオレフィンであり希釈剤が流動パラフィンである場合、この混合物はポリオレフィン溶液と呼ぶことができる。ポリマーがポリマーの混合物、例えばポリオレフィンの組合せである場合、ポリマー組成物、例えばポリオレフィン組成物と呼ぶことができる。ポリマーは、例えば個々のポリマー成分の混合物または反応器ブレンドであってもよい。ある実施形態においては、膜は、希釈剤およびポリオレフィンの混合物から製造され、ここでの希釈剤は、流動パラフィン等のポリオレフィン混合物用の溶媒である。以下、この実施形態において有用なポリオレフィンの例についてさらに詳細に説明する。本発明をこれらの実施形態に関して説明するが、本発明はそれらに限定されるものではなく、これらの実施形態についての説明は、本発明のより広い範囲内の他の実施形態を除外することを意図するものではない。

(1)ポリエチレン樹脂（１種または複数）

【００１８】

ある実施形態においては、微多孔膜の製造に用いるポリオレフィンは、ポリオレフィンの混合物を含む。例えば、膜は、１１５．０℃～１３０．０℃の範囲のＴｍおよび５．０×１０^{3}～４．０×１０^{5}の範囲のＭｗを有する第１のポリエチレンと、１．０×１０^{6}以下のＭｗおよび１３１．０℃以上の融解ピークを有する第２のポリエチレンとの混合物から製造することができる。別の実施形態においては、ポリエチレン混合物は、第１のポリエチレン、第２のポリエチレン、および１．０×１０^{6}を超えるＭｗを有する第３のポリエチレンを含む。さらに別の実施形態においては、ポリエチレン混合物は、第１のポリエチレンおよび第３のポリエチレンを含む。ポリエチレン混合物のＭｗは決定的な要因ではなく、例えば約１×１０^{4}～約１×１０^{7}、約１×１０^{5}～約５×１０^{6}、または約２×１０^{5}～約３×１０^{6}の範囲であってもよい。ある実施形態においては、微多孔膜は、膜の質量を基準として５０質量％以上のポリエチレンを含む。微多孔膜の製造に用いるポリエチレンは、エチレン繰り返し単位を含有するポリオレフィン（ホモポリマーまたはコポリマー）を含んでもよい。所望によりポリエチレンは、ポリエチレンホモポリマー、および／または繰返し単位の少なくとも８５％（個数基準）がエチレン単位であるポリエチレンコポリマーを含む。

(a)第１のポリエチレン

【００１９】

第１のポリエチレンは、１１５．０℃～１３０．０℃の範囲のＴｍ、および５．０×１０^{3}～４．０×１０^{5}の範囲のＭｗを有するエチレン系ポリオレフィンホモポリマーまたはコポリマーを含む。Ｔｍが１１５．０℃以下の場合、同時に膜透気度を低下させることなく熱的に安定な膜（例えば熱収縮が小さいもの）を製造することがより困難である。通常は、熱的に安定な膜の製造には１１５．０℃を超える熱処理温度（例えば熱固定温度）が用いられ、熱固定温度がポリマーのＴｍ以上の場合は膜透気度が低下する。第１のポリエチレンのＴｍが１３１．０℃を超えると、高い透気度と低いシャットダウン温度の両方を有する微多孔膜を製造することがより困難である。第１のポリエチレンのＭｗが５．０×１０^{3}を有意に下回るかまたはＭｗが４．０×１０^{5}を有意に上回ると、Ｔｍが例えば１２５℃～１３０℃の範囲またはそれ以上といった比較的高い場合であっても、良好な透気度を有する微多孔膜を製造することがより困難である、ということが分かっている。

【００２０】

Ｔｍは、JIS K7122に従って次のようにして測定する。第１のポリエチレンの試料を、２１０℃で溶融プレスされる厚さ０．５ｍｍの成形物として調製し、次いで約２５℃の温

度にさらしながら約２４時間保存する。次いで試料を、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製Pyris Diamond DSC）の試料ホルダーに入れ、窒素雰囲気中にて２５℃の温度にさらす。次いで試料を、２３０℃の温度に達するまで１０℃／分の速度で上昇する温度にさらす（第１の加熱サイクル）。試料を２３０℃の温度に１分間さらし、次いで３０℃の温度に達するまで１０℃／分の速度で低下する温度にさらす。試料を３０℃の温度に１分間さらし、次いで２３０℃の温度に達するまで１０℃／分の速度で上昇する温度にさらす（第２の加熱サイクル）。ＤＳＣによって、第２の加熱サイクル中に試料へと流れる熱の量が記録される。Ｔｍは、３０℃～２００℃の温度範囲内の、ＤＳＣによって記録される試料への熱流量が最大の時の温度である。ポリエチレンは、主ピークに隣接する副融解ピーク、および／または溶融終点転移（end-of-melt transition）を示すことがあるが、本明細書においては、そのような副融解ピークはまとめて一つのの融点と見なし、これらのピークの中で最も高いものをＴｍと見なす。

【００２１】

ある実施形態においては、第１のポリエチレンは、例えば１２０．０℃～１２６．０℃、１２０．５℃～１２４．５℃、または１２１．０℃～１２４．０℃といった、１２０．０℃～１２８．０℃の範囲のＴｍを有する。別の実施形態においては、第１のポリエチレンは、１２２．０℃～１２６．０℃の範囲のＴｍを有する。

【００２２】

ある実施形態においては、第１のポリエチレンは、８．０×１０^{3}～２．０×１０^{5}の範囲のＭｗを有する。別の実施形態においては、第１のポリエチレンは、１．０×１０^{4}～１．０×１０^{5}の範囲のＭｗを有する。所望により第１のポリエチレンは、例えば１．５～２０、約１．５～約５、または約１．８～約３．５の範囲といった、１００以下の分子量分布（「ＭＷＤ」：Ｍｗ／Ｍｎと定義される）を有する。

【００２３】

ある実施形態においては、第１のポリエチレンは、エチレンとα－オレフィン等のコモノマーとのコポリマーを含む。コモノマーは、通常はエチレンの量と比べると比較的少量で存在する。例えばコモノマー量は、コポリマー１００モル％を基準として通常は１０モル％未満、例えば１．０％～５．０モル％である。コモノマーは、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、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン、または他のモノマーの１つまたは複数であってもよい。かかるポリマーまたはコポリマーは、シングルサイト触媒を含むいずれかの好適な触媒を用いて製造することができる。例えばポリマーは、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第５，０８４，５３４号に開示されている方法（例えば、当該特許の実施例２７および４１に開示されている方法）に従って製造することができる。

【００２４】

ある実施形態においては、第１のポリエチレンの量は、例えば、膜の製造に用いるポリマーの全質量を基準として、例えば約１．０質量％～３０．０質量％または１．０質量％～２０．０質量％、例えば約４．０質量％～１７．０質量％または約８．０質量％～約１３．０質量％といった、１．０質量％以上であってもよい。

(b)第２のポリエチレン

【００２５】

第２のポリエチレンは、１３１．０℃以上（例えば１３１．０℃～１３５℃の範囲）のＴｍ、および例えば１．０×１０^{5}～９．０×１０^{5}、例えば約４×１０^{5}～約８×１０^{5}の範囲といった、１．０×１０^{6}以下のＭｗを有する。Ｔｍは、第１のポリエチレンと同じ方法で測定する。所望により第２のポリエチレンは、例えば１～５０．０、例えば約３．０～約２０．０の範囲といった、１．０×１０^{2}以下の分子量分布（「ＭＷＤ」）を有する。例えば第２のポリエチレンは、高密度ポリエチレン（「ＨＰＤＥ」）、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン、または直鎖状低密度ポリエチレンの１つまたは複数であってもよい。所望により、第２のポリエチレンはＨＤＰＥである。所望により、

第２のポリエチレンは末端不飽和基を有する。例えば第２のポリエチレンは、例えば炭素原子１０，０００個当たり５．０以上、例えば炭素原子１０，０００個当たり１０．０以上といった、炭素原子１０，０００個当たり０．２０以上の末端不飽和基量を有してもよい。末端不飽和基量は、例えばＰＣＴ公開ＷＯ１９９７／２３５５４に記載の手順に従って測定することができる。別の実施形態においては、第２のポリエチレンは、炭素原子１０，０００個当たり０．２０未満の末端不飽和基量を有する。所望により第２のポリエチレンの量は、膜の製造に用いるポリマーの総量を基準として、例えば２５．０質量％～９９．０質量％、例えば５０．０質量％～９５．０質量％、または６０．０質量％～８５．０質量％の範囲といった、９９．０質量％以下である。

【００２６】

ある実施形態においては、第２のポリエチレンは、(i)エチレンホモポリマー、または(ii)エチレンと、プロピレン、ブテン－１、ヘキセン－１等のコモノマーとのコポリマーの少なくとも１つである。コモノマーを使用する場合、その量は、コポリマー１００モル％を基準として１０．０モル％以下である。かかるポリマーまたはコポリマーは、チーグラー・ナッタ触媒またはシングルサイト触媒を用いるプロセス等の、いずれかの都合のよい重合プロセスにより製造することができる。コモノマーは、α－オレフィンであってもよく、例えば、所望によりコモノマーは、プロピレン、ブテン－１、ペンテン－１、ヘキセン－１、４－メチルペンテン－１、オクテン－１、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン、または他のモノマーの１つまたは複数である。

(c)第３のポリエチレン

【００２７】

ある実施形態においては、第３のポリエチレンは、例えば１．１×１０^{6}～約５×１０^{6}の範囲、例えば約１．２×１０^{6}～約３×１０^{6}、例えば約２×１０^{6}といった、１．０×１０^{6}を超えるＭｗを有する。所望により第３のポリエチレンは、例えば約２．０～約１．０×１０^{2}、例えば約４～約２０または約４．５～約１０．０といった、１．０×１０^{2}以下のＭＷＤを有する。例えば、第３のポリエチレンは超高分子量ポリエチレン（「ＵＨＭＷＰＥ」）であってもよい。所望により第３のポリエチレンの量は、膜の製造に用いるポリマーの全質量を基準として、例えば０質量％～７４．０質量％、例えば１．０質量％～４６．０質量％、または７．０質量％～３２．０質量％の範囲といった、９９．０質量％以下である。第３のポリエチレンの含有量が７４．０質量％超であると、向上したシャットダウン特性および熱収縮特性を有する微多孔膜を製造することがより困難である。ある実施形態においては、第３のポリエチレンは、(i)エチレンホモポリマー、または(ii)エチレンと、プロピレン、ブテン－１、ヘキセン－１等のコモノマーとのコポリマーの少なくとも１つである。コモノマーを使用する場合、その量は、コポリマー１００モル％を基準として１０モル％以下である。コモノマーは、例えばポリオレフィンであってもよい。所望によりコモノマーは、プロピレン、ブテン－１、ペンテン－１、ヘキセン－１、４－メチルペンテン－１、オクテン－１、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン、または他のコモノマーの１つまたは複数である。かかるポリマーまたはコポリマーは、チーグラー・ナッタ触媒またはシングルサイト触媒を用いるプロセス等のいずれかの都合のよい重合プロセスを用いて製造することができる。

(d)第１、第２、および第３のポリエチレンの混合物

【００２８】

ある実施形態においては、膜は、希釈剤と、第１、第２、および第３のポリエチレンの混合物とから製造される。第１、第２、および第３のポリエチレンを使用する場合、ポリマー－希釈剤混合物中のポリエチレン混合物のＭＷＤは、従来の方法、例えば、混合物中の樹脂の相対量およびＭＷＤを調節すること、または反応器ブレンド処理条件を調節することにより制御することができる。ある実施形態においては、第２のポリエチレンは高密度ポリエチレンである。所望により、膜中の第２および第３のポリエチレンの混合物の量は、膜の質量を基準として、例えば７０．０質量％～約９５．０質量％の範囲といった７０．０質量％以上であり、残りが第１のポリエチレンとなる。

(e)分子量分布（ＭＷＤ）

【００２９】

混合したポリエチレンのＭＷＤは、５．０～約３．０×１０^2、５．０～約１００、または約１０～約３０の範囲であってもよい。決定的な要因ではないが、ＭＷＤが５．０未満であると、押出しがより困難になり得、かつ許容可能な厚さ均一性を有する微多孔性ポリオレフィン膜を作製することがより困難になり得る。一方、ＭＷＤが３．０×１０^{2}を超えると、十分な強度を有する微多孔膜を作製することがより困難になり得る。ポリオレフィンまたはポリオレフィンの混合物のＭＷＤは、例えば多段階重合を用いることによって制御することができる。

【００３０】

ポリエチレンのＭｗおよびＭＷＤは、示差屈折計（ＤＲＩ）を備えた高温サイズ排除クロマトグラフ、すなわち「ＳＥＣ」（GPC PL 220、ポリマーラボラトリーズ社）を用いて決定する。３本のPLgel Mixed-Bカラム（ポリマーラボラトリーズ社製）を用いる。公称流量は０．５ｃｍ^3／分であり、公称注入量は３００μＬである。トランスファーライン、カラム、およびＤＲＩ検出器が、１４５℃に維持されたオーブン内に含まれている。測定は、"Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)"に開示されている手順に従って行う。

【００３１】

使用するＧＰＣ溶媒は、約１０００ppmのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含有する、濾過済みの、アルドリッチ社製の、試薬グレードの１，２，４－トリクロロベンゼン（ＴＣＢ）である。ＴＣＢを、ＳＥＣに導入する前にオンライン脱気装置で脱気する。ポリマー溶液を、乾燥ポリマーをガラス容器に入れ、所望の量の上記ＴＣＢ溶媒を加え、次いでこの混合物を１６０℃で継続的に撹拌しながら約２時間加熱することにより調製する。溶液中のポリマーの濃度は０．２５～０．７５mg/mlである。試料溶液は、ＧＰＣに注入する前に、モデルSP260 Sample Prep Station（ポリマーラボラトリーズ社製）を用いて２μｍフィルターでオフラインろ過する。

【００３２】

Ｍｐ（「Ｍｐ」はＭｗにおけるピークと定義する）が約５８０～約１０，０００，０００の範囲の１７種のそれぞれのポリスチレン標準を用いて作成した検量線でカラムセットの分離効率を較正する。ポリスチレン標準はポリマーラボラトリーズ社（マサチューセッツ州アマースト）より入手する。各ＰＳ標準についてＤＲＩ信号のピークにおける保持容量を記録し、このデータセットを二次多項式に当てはめることによって、検量線（logMp対保持容量）を作成する。ウェーブメトリクス社（Wave Metrics, Inc.）製IGOR Proを用いて試料を分析する。

(2)さらなる他のポリマー

【００３３】

ポリエチレン樹脂（１種または複数）に加え、ポリオレフィン混合物は、所望により第４のポリオレフィン等のさらなる他のポリマーを含有してもよい。第４のポリオレフィンは、ホモポリマー、または例えばポリプロピレン、ポリブテン－１、ポリペンテン－１、ポリ－４－メチルペンテン－１、ポリヘキセン－１、ポリオクテン－１、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等のコポリマー、の１つまたは複数であってもよい。所望により、第４のポリオレフィンは約１×１０^4～約４×１０^{6}の範囲のＭｗを有する。第４のポリオレフィンを使用する場合、通常その量は、微多孔膜の製造に用いるポリマーの質量を基準として２０．０質量％未満の範囲であり、例えば０．５質量％～１０．０質量％の範囲である。ポリオレフィン組成物はまた、ポリエチレンワックス、例えば約１×１０^3～約１×１０^{4}のＭｗを有するものを含有してもよい。ポリエチレンワックスを使用する場合、通常その量は、微多孔膜の製造に用いる第１、第２、および第３のポリマーとポリエチレンワックスとを合わせた質量の約２０．０％質量％未満である。ある実施形態においては、ポリエチレンワックスの量は、例えば０．５質量％～１０質量％の範囲といった、１０．０質量％未満である。第４のポリマーおよび／またはポリエチレ

ンワックスを使用する場合、微多孔性ポリオレフィン膜の特性の有意な劣化を引き起こす量で使用されない限り、その量は決定的な要因ではない。ある実施形態においては、第４のポリマーは、１．０×１０^{6}以上のＭｗおよび９０Ｊ／ｇ以上の融解熱（第二融解）を有するポリプロピレンである。好適なポリプロピレンは、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、ＰＣＴ特許公開第ＷＯ２００７／１３２９４２号に記載されている。

[2]微多孔膜の製造方法

【００３４】

ある実施形態においては、微多孔膜は、押出物から製造される単層（すなわち、一層）膜である。押出物は、ポリオレフィンおよび希釈剤から次のようにして製造することができる。

【００３５】

ある実施形態においては、微多孔膜は、(1)希釈剤（例えば膜形成溶媒）とポリオレフィンとを混合する工程、(2)混合した希釈剤とポリオレフィンとをダイを通して押し出して、押出物を形成する工程、(3)所望により押出物を冷却してゲル状シート等の冷却押出物を形成する工程、(4)冷却押出物を少なくとも１つの平面方向に延伸する工程、例えば、横方向（ＴＤ）、機械方向（ＭＤ）、またはその両方に延伸する工程、および(5)希釈剤の少なくとも一部を押出物または冷却押出物から除去して膜を形成する工程を含むプロセスにより製造される。

【００３６】

所望によりこのプロセスは、(6)工程(5)の後のいずれかの時点において、残留したいずれかの揮発性種の少なくとも一部を膜から除去すること、をさらに含む。

【００３７】

所望によりこのプロセスは、(7)工程(5)の後のいずれかの時点において膜を熱処理（熱固定またはアニーリング等）にかけること、をさらに含む。

【００３８】

所望によりこのプロセスは、工程(5)の後のいずれかの時点、例えば工程(6)と(7)の間において膜を少なくとも１つの平面方向に延伸すること、をさらに含む。例えばこのプロセスは、(8)工程(6)の乾燥膜を、第１の乾燥長さから、約１．１～約１．５の範囲の倍率で第１の乾燥長さよりも長い第２の乾燥長さへＭＤに延伸し、膜を、第１の乾燥幅から、約１．１～約１．３の範囲の倍率で第１の乾燥幅よりも広い第２の幅へＴＤに延伸すること、ならびに、その後(9)第２の乾燥幅から、第１の乾燥幅～第１の乾燥幅の約１．１倍の範囲である第３の乾燥幅へと減少させること、をさらに含んでもよい。

【００３９】

ＰＣＴ公開ＷＯ２００８／０１６１７４に記載されている、随意の熱溶媒処理工程、随意の熱固定工程、随意の電離放射線による架橋工程、および随意の親水性処理工程等を所望により行ってもよい。これらの随意の工程の数も順序も決定的な要因ではない。

(1)ポリオレフィンと希釈剤との混合

【００４０】

上記のポリオレフィン混合物は、例えば乾燥混合または溶融ブレンドにより混合することができ、次いでポリオレフィン混合物を少なくとも１種の希釈剤と混合してポリオレフィン溶液等のポリオレフィン－希釈剤混合物を製造することができる。あるいは、ポリオレフィン混合物と希釈剤は単一の工程で混合することができる。樹脂および溶媒を、連続して、平行して、またはそれらの組合せで加えてもよい。あるいは、ポリオレフィン混合物は、まず初めに樹脂の少なくとも一部を混合してポリオレフィン組成物を調製し、次いでポリオレフィン組成物と少なくとも１種の膜形成溶媒（ならびに、所望により樹脂のさらなる一部および／または新たな樹脂）とを混合してポリオレフィン溶液を調製することによって製造することができる。所望によりポリオレフィン溶液は、酸化防止剤、ケイ酸塩微粉末（細孔形成材料）等の１種または複数等の添加剤を含有する。かかる添加剤の量は、膜の特性に悪影響を及ぼすほど大量に存在しない限り決定的な要因ではない。通常かかる添加剤の量は、合計で、ポリオレフィン溶液の質量を基準として１質量％を超えるこ

とはない。

【００４１】

液体膜形成溶媒を含む希釈剤を使用することにより、比較的高い倍率で延伸を行うことをさほど困難ではないものにすることができる。液体溶媒は、例えば、ノナン、デカン、デカリン、ｐ－キシレン、ウンデカン、ドデセン等の脂肪族、脂環式、または芳香族炭化水素；流動パラフィン；上記の炭化水素と同程度の沸点を有する鉱油蒸留物；およびフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等の室温で液体のフタル酸エステル等であってもよい。流動パラフィン等の不揮発性溶媒を使用することにより、溶媒含有量が安定しているゲル状成形物（またはゲル状シート）を得ることをより容易にすることができる。ある実施形態においては、溶融ブレンド中にポリオレフィン溶液またはポリオレフィン組成物と混和するが室温では固体である１種または複数の固体溶媒を、液体溶媒に加えてもよい。かかる固体溶媒は、例えば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ってもよい。固体溶媒は液体溶媒なしで使用してもよいが、その場合は工程(4)中にゲル状シートを均一に延伸することがより困難になり得る。

【００４２】

ある実施形態においては、液体溶媒の粘度は、２５℃の温度で測定した場合、約３０cSt～約５００cSt、または約３０cSt～約２００cStの範囲である。粘度の選択は特に決定的な要因ではないが、２５℃における粘度が約３０cSt未満である場合は、ポリオレフィン溶液が泡立つことがあり、その結果配合が困難になる。一方で、粘度が約５００cStを超えた場合は、工程(5)中に溶媒を除去することがより困難になり得る。ポリオレフィン溶液は、１種または複数の酸化防止剤等の添加剤を含有してもよい。ある実施形態においては、かかる添加剤の量は、ポリオレフィン溶液の質量を基準として１質量％を超えることはない。

【００４３】

押出物の製造に用いる膜形成溶媒の量は重要ではなく、膜形成溶媒とポリオレフィン組成物とを合わせた質量を基準として、例えば約２５質量％～約９９質量％の範囲であってもよく、残りが第１、第２、および第３のポリエチレンの混合物等のポリマーとなる。

(2)押出し

【００４４】

ある実施形態においては、混合したポリオレフィン組成物と希釈剤（この場合は膜形成溶媒）とを押出機からダイへと導く。

【００４５】

押出物または冷却押出物は、延伸工程後に、望ましい厚さ（通常３μｍ以上）を有する最終膜を製造するのに適切な厚さを有するべきである。例えば押出物は、約０．１ｍｍ～約１０ｍｍ、または約０．５ｍｍ～５ｍｍの範囲の厚さを有してもよい。押出しは通常は、溶融状態の、ポリオレフィン組成物と膜形成溶媒との混合物を用いて行う。シート形成ダイを使用する場合は、ダイリップを、通常は、例えば１４０℃～２５０℃の範囲の高温に加熱する。押出しを実行するための好適な処理条件は、ＰＣＴ公開ＷＯ２００７／１３２９４２および同ＷＯ２００８／０１６１７４に開示されている。機械方向（「ＭＤ」）は、押出物がダイから製造される方向と定義される。横方向（「ＴＤ」）は、ＭＤおよび押出物の厚さ方向の両方に対して垂直な方向と定義される。押出物はダイから連続的に製造することもできるし、または例えば（バッチ処理の場合のように）ダイから少量ずつ製造することもできる。ＴＤおよびＭＤの定義は、バッチ処理および連続処理のどちらにおいても同じである。

(3)随意である押出物の冷却

【００４６】

所望により、押出物を５℃～４０℃の範囲の温度にさらして冷却押出物を形成することができる。冷却速度は特に決定的な要因ではない。例えば押出物は、押出物の温度（冷却した温度）が押出物のゲル化温度とほぼ同じ（またはそれ以下）になるまで、最低でも約３０℃／分の冷却速度で冷却してもよい。冷却の処理条件は、例えばＰＣＴ公開第ＷＯ２

００８／０１６１７４号および同第ＷＯ２００７／１３２９４２号に開示されているものと同じであってもよい。

(4)押出物の延伸

【００４７】

押出物または冷却押出物を、少なくとも一つの方向に延伸する。押出物は、例えばＰＣＴ公開第ＷＯ２００８／０１６１７４号に記載されている、例えばテンター法、ロール法、インフレーション法、またはそれらの組合せにより延伸することができる。延伸は、一軸に、または二軸に行ってもよいが、二軸延伸が好ましい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、順次延伸、または多段階延伸（例えば同時二軸延伸と順次延伸の組合せ）のいずれを用いてもよいが、同時二軸延伸が好ましい。二軸延伸を用いる場合、倍率の大きさは各延伸方向で同じである必要はない。

【００４８】

延伸倍率は、一軸延伸の場合、例えば２倍以上、好ましくは３～３０倍であってもよい。二軸延伸の場合、延伸倍率は、例えばいずれの方向にも３倍以上（例えば３倍～３０倍の範囲）であってもよく、面積倍率では、例えば１６倍以上、例えば２５倍以上であってもよい。この延伸工程の例としては、面積倍率が約９倍～約４９倍の延伸が挙げられる。各方向への延伸の量は、やはり同じである必要はない。倍率はフィルムの大きさに乗法的に影響する。例えば、ＴＤに４倍の倍率に延伸される、最初の幅（ＴＤ）が２．０ｃｍであるフィルムは、最終幅が８．０ｃｍとなる。機械方向（「ＭＤ」）は、フィルムが形成される時の進行方向、すなわち製造中におけるフィルムの最長軸、にほぼ沿った方向である、フィルム（この場合は押出物）の平面の方向である。横方向（「ＴＤ」）もまたフィルムの平面にあり、機械方向とフィルムの厚さにほぼ平行である第３の軸との両方にほぼ垂直である。

【００４９】

必須ではないが、延伸は、押出物をおよそＴｃｄからＴｍの範囲の温度（延伸温度）にさらしながら行ってもよく、この場合ＴｃｄおよびＴｍは、結晶分散温度、および押出物の製造に用いるポリエチレンの中で最も融解ピークの低いポリエチレン（通常は第１のポリエチレン）の融解ピークである。結晶分散温度は、ASTM D 4065に従って動的粘弾性の温度特性を測定することにより決定する。Ｔｃｄが約９０℃～１００℃の範囲である実施形態においては、延伸温度は、例えば約１００℃～１２５．０℃、例えば１０５℃～１２５．０℃といった、９０．０℃～１２５．０℃であってもよい。所望により、延伸温度は（Ｔｍ－１０．０℃）以下である。

【００５０】

ある実施形態においては、延伸押出物は、希釈剤除去の前に所望により熱処理にかけられる。熱処理では、延伸押出物は、押出物が延伸中にさらされる温度より高い（温かい）温度にさらされる。延伸押出物がそのより高い温度にさらされている間、延伸押出物の平面寸法（ＭＤの長さおよびＴＤの幅）は一定に保つことができる。押出物はポリオレフィンおよび希釈剤を含有しているため、その長さおよび幅は、「湿潤」長さおよび「湿潤」幅と呼ばれる。ある実施形態においては、延伸押出物は、押出物を熱処理するのに十分な時間、例えば１秒～１００秒の範囲の時間、１２０．０℃～１２５．０℃の範囲の温度にさらされるが、その間は、例えば、テンタークリップを用いて延伸押出物をその外周に沿って保持することにより、湿潤長さおよび湿潤幅は一定に保たれる。言い換えれば、熱処理の間、ＭＤまたはＴＤへの延伸押出物の拡大または縮小（すなわち寸法変化）はない。

【００５１】

この工程、および試料（例えば、押出物、乾燥押出物、膜等）を高温にさらす乾燥延伸および熱固定等のその他の工程において、こうした暴露は、空気を熱し、次いでこの加熱空気を試料の近くに運ぶことにより行うことができる。加熱空気の温度は、通常は所望の温度と等しい設定値に制御され、次いでプレナム等を通して試料に向けて導かれる。試料を加熱面にさらす方法、オーブンでの赤外線加熱等の従来の方法を含む、試料を高温にさらすその他の方法を、加熱空気とともに、または加熱空気の代わりに用いてもよい。

(5)希釈剤の除去

【００５２】

ある実施形態においては、希釈剤の少なくとも一部を延伸押出物から除去（または置換）し、乾燥膜を形成する。例えばＰＣＴ公開第ＷＯ２００８／０１６１７４号に記載のように、置換（または「洗浄」）溶媒を用いて希釈剤を除去（洗浄、または置換）してもよい。

(6)膜の乾燥

【００５３】

ある実施形態においては、残留したいずれかの揮発性種（例えば洗浄溶媒）の少なくとも一部を、希釈剤除去後に乾燥膜から除去する。加熱乾燥、風乾（空気を動かすこと）等の従来の方法を含む、洗浄溶媒を除去することが可能ないずれの方法を用いてもよい。洗浄溶媒等の揮発性種を除去するための処理条件は、例えばＰＣＴ公開第ＷＯ２００８／０１６１７４号に開示されているものと同じであってもよい。

(7)熱処理

【００５４】

ある実施形態においては、膜を熱固定等の熱処理にかける。熱固定の間、例えば膜は、例えば９０．０℃～１３０．０℃、約１００℃～１２８℃、または１０５℃～１２５℃といった、およそＴｃｄ～およそＴｍの範囲の温度にさらされる。この場合Ｔｍは、膜の製造に用いるポリマーの中で融解ピークが最も低いポリマー、例えば第１のポリエチレン、の融解ピークである。

(8)膜の延伸（乾燥配向）

【００５５】

所望により工程(6)の乾燥膜を、工程(6)と(7)の間に少なくとも１つの方向に延伸（希釈剤の少なくとも一部が除去または置換されているため「乾燥延伸」と呼ばれる）してもよい。乾燥延伸した乾燥膜は「延伸」膜と呼ばれる。乾燥延伸の前には、乾燥膜はＭＤの最初の大きさ（第１の乾燥長さ）およびＴＤの最初の大きさ（第１の乾燥幅）を有する。本明細書で用いる用語「第１の乾燥幅」は、乾燥配向開始前における乾燥膜のＴＤへの大きさを指す。用語「第１の乾燥長さ」は、乾燥配向開始前における乾燥膜のＭＤへの大きさを指す。例えば、国際公開第２００８／０１６１７４号に記載の種類のテンター延伸装置を用いることができる。

【００５６】

乾燥膜は、第１の乾燥長さから、約１．１～約１．５の範囲の倍率（「ＭＤ乾燥延伸倍率」）で第１の乾燥長さより長い第２の乾燥長さへ、ＭＤに延伸してもよい。ＴＤ乾燥延伸を用いる場合、乾燥膜は、第１の乾燥幅から、ある倍率（「ＴＤ乾燥延伸倍率」）で第１の乾燥幅より広い第２の乾燥幅へ、ＴＤに延伸してもよい。所望により、ＴＤ乾燥延伸倍率はＭＤ乾燥延伸倍率以下である。ＴＤ乾燥延伸倍率は、約１．１～約１．３の範囲であってもよい。乾燥延伸（膜形成溶媒を含有した押出物をすでに延伸しているため再延伸とも呼ばれる）は、ＭＤおよびＴＤに逐次的または同時的であってもよい。通常、ＴＤ熱収縮はＭＤ熱収縮よりも電池の特性に与える影響が大きいため、通常はＴＤ倍率の大きさはＭＤ倍率の大きさを超えることはない。ＴＤ乾燥延伸を用いる場合、乾燥延伸は、ＭＤおよびＴＤに同時的、または逐次的であってもよい。乾燥延伸が逐次的の場合、通常はＭＤ延伸を最初に行い、続いてＴＤ延伸を行う。

【００５７】

乾燥延伸は、乾燥膜を例えばおよそＴｃｄ－３０℃～Ｔｍの範囲といった、Ｔｍ以下の温度にさらしながら行ってもよい。この場合Ｔｍは、膜の製造に用いるポリマーの中で融解ピークが最も低いポリマー、例えば第１のポリエチレン、の融解ピークである。ある実施形態においては、延伸温度は、例えば約８０℃～約１２９．０℃といった、約７０．０～約１３０．０℃の範囲の温度にさらした膜で行う。ある実施形態においては、ＭＤ延伸はＴＤ延伸の前に行い、

(i)ＭＤ延伸は、膜を、例えば７０．０℃～１２９．０℃、または約８０℃～約１２５℃

といった、Ｔｃｄ－３０℃～およそＴｍ－１０℃の範囲の第１の温度にさらしながら行い、

(ii)ＴＤ延伸は、膜を、例えば７０．０℃～１２９．０℃、または約１０５℃～約１２５℃、または約１１０℃～約１２０℃といった、第１の温度より高いがＴｍよりは低い第２の温度にさらしながら行う。

【００５８】

ある実施形態においては、ＭＤ乾燥延伸倍率の合計は、例えば１．２～１．４といった、約１．１～約１．５の範囲であり、ＴＤ乾燥延伸倍率の合計は、例えば１．１５～１．２５といった、約１．１～約１．３の範囲であり、ＭＤ乾燥延伸はＴＤ乾燥延伸の前に行い、ＭＤ乾燥延伸は、膜を８０．０℃～約１２０．０℃の範囲の温度にさらしながら行い、ＴＤ乾燥延伸は、膜を１１５．０℃～約１３０．０℃の範囲であるがＴｍよりは低い温度にさらしながら行う。

【００５９】

延伸率は、延伸方向（ＭＤまたはＴＤ）に３％／秒以上であることが好ましく、この率は、ＭＤおよびＴＤ延伸について独立して選択してもよい。延伸率は、好ましくは５％／秒以上、より好ましくは１０％／秒以上、例えば５％／秒～２５％／秒の範囲である。特に決定的な要因ではないが、延伸率の上限は、膜の破裂を防ぐために５０％／秒であることが好ましい。

(9)膜の制御された幅の縮小（膜の熱緩和）

【００６０】

乾燥延伸に続き、所望により、乾燥膜に、第２の乾燥幅から第３の乾燥幅への制御された幅の縮小を施すが、第３の乾燥幅は、第１の乾燥幅から第１の乾燥幅の約１．１倍の範囲である。通常は幅の縮小は、膜を、Ｔｃｄ－３０℃以上であるが第１のポリエチレンのＴｍ以下である温度にさらしながら行う。例えば、幅の縮小中に、膜を、例えば約１１５℃～約１３０．０℃、例えば約１２０℃～約１２８℃といった、７０．０℃～約１３０．０℃の範囲の温度にさらしてもよい。ある実施形態においては、膜の幅の減少は、膜を、第１のポリエチレンのＴｍよりも低い温度にさらしながら行う。ある実施形態においては、第３の乾燥幅は、第１の乾燥幅の１．０倍～第１の乾燥幅の約１．１倍の範囲である。

【００６１】

制御された幅の縮小中に、ＴＤ延伸中に膜がさらされた温度以上の温度に膜をさらすと、最終膜の耐熱収縮性がより高くなる、と考えられる。

[3]構造、特性、および組成

【００６２】

特定の実施形態においては、膜は、膜の質量を基準として５．０質量％～１５．０質量％の第１のポリエチレンを含む。第１のポリエチレンは、エチレンと、１．０モル％～５．０モル％の、プロピレン、ブテン、ヘキセン、またはオクテンとのコポリマーである。コポリマーは、１２２．０℃～１２６℃の範囲のＴｍおよび３．０×10^4～２．５×10^5の範囲のＭｗを有する。膜は、１２５．０℃～１３０．０℃の範囲のシャットダウン温度、および１．０×10^2秒／１００ｃｍ^3／２０μｍ～５．０×10^2秒／１００ｃｍ^3／２０μｍの範囲の透気度を有する。

【００６３】

ある実施形態においては、膜の厚さは、通常は例えば約５μｍ～約３０μｍといった、約１μｍ～約１００μｍの範囲である。微多孔膜の厚さは、縦方向に１ｃｍ間隔で２０ｃｍの幅にわたって接触式厚さ計により測定することができ、次いで平均値を出して膜厚さを得ることができる。株式会社ミツトヨ製ライトマチック等の厚さ計が好適である。この方法は、後述の通り、熱圧縮後の厚さの変化を測定するのにも好適である。光学的厚さ測定法等の、非接触式厚さ測定もまた好適である。

【００６４】

最終微多孔膜は、通常は押出物の製造に用いるポリマーを含む。処理中に導入する少量の希釈剤または他の種もまた、微多孔膜の質量を基準として、通常は１質量％未満の量で

存在してもよい。処理中にポリマーの分子量が少量低下することがあるが、これは許容可能なものである。ある実施形態においては、処理中に分子量の低下があったとしても、膜中のポリマーのＭＷＤの値と膜の製造に用いるポリマーのＭＷＤとの違いは、例えば、わずか約１０％、わずか約１％、またはわずか約０．１％にしかならない。

【００６５】

押出物および微多孔膜は、無機種（例えば、ケイ素および／またはアルミニウム原子を含有する種）等の他の材料ならびに／またはＰＣＴ公開ＷＯ２００７／１３２９４２および同ＷＯ２００８／０１６１７４に記載のポリマー等の耐熱性ポリマーを含有してもよいが、これらは必須ではない。ある実施形態においては、押出物および膜は、かかる物質を実質的に含まない。この文脈における実質的に含まないとは、微多孔膜中のかかる物質の量が、押出物の製造に用いるポリマーの全質量を基準として１．０質量％未満であることを意味する。

【００６６】

微多孔膜は単層膜であってもよい。ある実施形態においては、微多孔膜は、第２の膜をさらに含む。第２の膜は、例えば微多孔層であってもよい。

【００６７】

所望により、微多孔膜は以下の特性の１つまたは複数を有する。

(a)標準化透気度≦５．０×１０^{2}秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ

【００６８】

ある実施形態においては、膜の標準化透気度（ガーレー値：２０μｍの厚さを有する同等の膜の透気度として表す）は、例えば約５０．０秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ～約５．０×１０^{2}秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍの範囲といった、５．０×１０^{2}秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ以下である。透気度値は、２０μｍのフィルム厚さを有する同等の膜の値に標準化するため、膜の透気度値は、「秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ」の単位で表す。ある実施形態においては、標準化透気度は、１００秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍ～約４５０秒／１００ｃｍ^{3}／２０μｍの範囲である。標準化透気度は、JIS P8117に従って測定し、その結果を、A=20μm*(X)/T$_{1}$（式中、Ｘは、実厚さＴ$_{1}$を有する膜の透気度の測定値であり、Ａは、厚さ２０μｍの同等の膜の標準化透気度である）の式を用いて厚さ２０μｍの同等の膜の透気度値に標準化する。

(b)約２５％～約８０％の範囲の空孔率

【００６９】

ある実施形態においては、膜は、例えば約２５％～約８０％、または３０％～６０％の範囲といった、２５％以上の空孔率を有する。膜の空孔率は、膜の実質量と、同じ組成の同等の非多孔膜（同じ長さ、幅、および厚さを有するという意味において同等）の質量とを比較することにより、従来法で測定する。次に、以下の式を用いて空孔率を求める：空孔率％＝１００×（ｗ２－ｗ１）／ｗ２。式中、「ｗ１」は微多孔膜の実質量であり、「ｗ２」は、同じ大きさおよび厚さを有する、同等の非多孔膜の質量である。

(c)シャットダウン温度≦１３０．５℃

【００７０】

微多孔膜のシャットダウン温度は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、ＰＣＴ公開ＷＯ２００７／０５２６６３に開示されている方法によって測定する。この方法に従い、微多孔膜を昇温（３０℃で開始して５℃／分）し、その間に膜の透気度を測定する。微多孔膜のシャットダウン温度は、微多孔膜の透気度（ガーレー値）が最初に１００，０００秒／１００ｃｍ^{3}を超える時の温度と定義される。微多孔膜の透気度は、透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）を用いてJIS P8117に従って測定する。

【００７１】

ある実施形態においては、膜は、例えば１２４．０℃～１２９．０℃の範囲といった、１２０．０℃～１３０．０℃の範囲のシャットダウン温度を有する。

(e)メルトダウン温度≧１４０．０℃

【００７２】

メルトダウン温度は以下の手順で測定する：３ｍｍ×５０ｍｍの長方形の試料を、試料の長軸が微多孔膜のＴＤと一直線になり、かつ短軸がＭＤと一直線になるように微多孔膜から切り出す。この試料を、チャック間距離１０ｍｍで、熱機械分析装置（TMA/SS6000 セイコーインスツル株式会社製）にセットする。すなわち、上部チャックから下部チャックまでの距離が１０ｍｍである。下部チャックを固定し、上部チャックで試料に１９．６ｍＮの荷重をかける。両チャックおよび試料を、加熱可能な管に封入する。３０℃で開始し、管の内部の温度を５℃／分の速度で上昇させ、１９．６ｍＮの荷重下における試料の長さの変化を０．５秒間隔で測定し、温度の上昇とともに記録する。温度は２００℃まで上昇させる。試料のメルトダウン温度は、試料が破壊する温度と定義され、通常は約１４０℃～約２００℃の範囲の温度である。微多孔膜の製造に第１のポリエチレンを用いることが膜のメルトダウン温度に有意に影響するとは考えられない。

[4]バッテリーセパレーターおよび電池

【００７３】

本発明の微多孔膜は、シャットダウン温度と透気度とのバランスが良く、かつ常圧で液体（水性および非水性）を透過させる。したがって、微多孔膜は、バッテリーセパレーター、濾過膜等として使用することができる。微多孔膜は、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル亜鉛電池、銀亜鉛電池、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池のセパレーター等における二次電池のセパレーターとして特に有用である。ある実施形態においては、膜は、リチウムイオン二次電池におけるバッテリーセパレーターフィルムとして使用される。

【００７４】

かかる電池は、ＰＣＴ公開ＷＯ２００８／０１６１７４に記載されており、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【００７５】

本発明を、本発明の範囲を制限することを意図することなく、下記実施例を参照してより詳細に説明する。

実施例

実施例１

【００７６】

微多孔膜を、希釈剤とポリエチレンとの混合物から製造する。ポリエチレンは、(a)１２．３質量％の３．８×10^4のＭｗ、３．０のＭＷＤ、および１２５．８のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒を用いて製造）、(b)６９．７質量％の５．６×10^5のＭｗおよび４．１のＭＷＤを有する第２のポリエチレン（ＨＤＰＥ）、ならびに(c)１８質量％の１．９５×10^6のＭｗおよび５．１のＭＷＤを有する第３のポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）を含む（質量パーセントは混合物中のポリエチレンの質量が基準）。ポリエチレンを、混合物中のポリエチレンの質量を基準として０．５質量％のテトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－tert－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－プロピオネート］メタン（酸化防止剤）と混合する。

【００７７】

ポリエチレン溶液を、二軸スクリュー押出機からＴダイに供給し、厚さ約１．０ｍｍのシート状に押し出す。押出物を２０℃に制御された冷却ロールで冷却してゲル状シートを形成する。ゲル状シートを、押出物を１１５℃の温度にさらしながら、バッチタイプの延伸機でＭＤおよびＴＤの両方に５倍に同時に二軸延伸する。次いで押出物を２０ｃｍ×２０ｃｍのアルミニウムフレームプレートに固定し、２５℃に制御された塩化メチレンの洗浄浴に浸漬し、３分間１００rpmで揺らしながら洗浄して流動パラフィンを除去する。洗浄した膜を室温で空気乾燥させた。次いで、膜の大きさをほぼ一定に保ちながら、膜を１１５℃で熱固定したまま１０分間保持して最終微多孔膜を製造する。

実施例２

【００７８】

ポリエチレンが、９．８質量％の第１のポリエチレン；７２．２質量％の第２のポリエ

チレン；および１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

実施例３

【００７９】

ポリエチレンが、１６．４質量％の第１のポリエチレン、６５．６質量％の第２のポリエチレン、および１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

参考例１

【００８０】

ポリエチレンが、７．４質量％の４．５×10^4のＭｗ、３．０のＭＷＤ、および１２２．２℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒で製造）；７４．６質量％の第２のポリエチレン；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

実施例４

【００８１】

ポリエチレンが、１０．７質量％の１．２×10^5のＭｗ、２．５のＭＷＤ、および１２３．５℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒を用いて製造）；７１．３質量％の第２のポリエチレン；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

参考例２

【００８２】

ポリエチレンが、１３．１質量％の実施例４の第１のポリエチレン；６８．９質量％の第２のポリエチレン；および１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

実施例５

【００８３】

ポリエチレンが、８．２質量％の１．７×10^5のＭｗ、２．８のＭＷＤ、および１２３．０℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒で製造）；７３．８質量％の第２のポリエチレン；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

参考例３

【００８４】

ポリエチレンが、９質量％の１．７×10^5のＭｗ、２．８のＭＷＤ、および１２３．０℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（Evolve(商標) SP3530、株式会社プライムポリマー製）；７３．０質量％の７．５×10^5のＭｗおよび１１．９のＭＷＤを有する第２のポリエチレン（ＨＤＰＥ）；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

実施例６

【００８５】

流動パラフィンの除去に続いて、膜を、１１５℃の温度にさらしながら１．２倍の倍率へのＴＤへの延伸に付すこと以外は、実施例３を繰り返した。

比較例１

【００８６】

ポリエチレンが、８２．０質量％の第２のポリエチレン、および１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

比較例２

【００８７】

ポリエチレンが、１６．４質量％の２．１×10^5のＭｗ、３．２のＭＷＤ、および９８℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒で製造）；６５．６質量％

の第２のポリエチレン；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。延伸温度は１１０℃であり、熱固定温度は９０℃である。

比較例３

【００８８】

ポリエチレンが、８．２質量％の７．５×１０^{5}のＭｗ、３．６のＭＷＤ、および１２０．０℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒で製造）；７３．８質量％の第２のポリエチレン；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

比較例４

【００８９】

ポリエチレンが、１４．８質量％の比較例３の第１のポリエチレン；６７．２質量％の第２のポリエチレン；および１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

比較例５

【００９０】

ポリエチレンが、１７．０質量％の１．７×１０^{5}のＭｗ、３．０のＭＷＤ、および１３０．４℃のＴｍを有する第１のポリエチレン（シングルサイト触媒で製造）；６５．０質量％の第２のポリエチレン；ならびに１８質量％の第３のポリエチレンを含むこと以外は、実施例１を繰り返した。

【００９１】

表１から明らかなように、実施例１～６の微多孔膜は、１３０．５℃以下のシャットダウン温度および５．０×１０^{2}／１００ｃｍ^{3}以下の透気度を有する。かかる膜はまた、シャットダウン温度と透気度との良好なバランスも有する。特に、実施例１、３、４、および５の微多孔膜は、これらの特性の優れたバランスを示している。比較例１、３、および５の膜はより高いシャットダウン温度（１３０．５℃超）を有し、比較例２および４の膜は不十分な透気度を有する。比較例２の第１のポリエチレンのＴｍは、延伸中に溶融状態になり、その結果膜の微細孔内に移動し、それによって透気度が低下すると考えられる。比較例３および４の第１のポリエチレンのＭｗは大き過ぎ、これにより低濃度において膜のシャットダウン温度がわずかしか下がらず、またより高い濃度での膜透気度に悪影響を及ぼしていると考えられる。比較例５の第１のポリエチレンはＴｍが高過ぎ、これにより比較的大量に使用される場合でもシャットダウン温度の有意な低下が抑えられていると考えられる。

【００９２】

優先権書類を含む、本明細書で引用した全ての特許、試験手順、およびその他の文献は、参照により、かかる開示が本発明に矛盾しない範囲で完全に組み込まれ、またかかる組込みが許容される全ての管轄について、完全に組み込まれる。

【００９３】

本明細書中に開示した例示的形態は特定のものについて記載しているが、種々の他の変形態様が、当業者にとっては明らかであり、かつ当業者によって本開示の精神および範囲から逸脱することなく容易に行われ得ることが理解されるであろう。したがって、本明細書に添付した特許請求の範囲の範囲は本明細書中に示した実施例および説明に限定されるものではなく、特許請求の範囲は、本開示が属する分野の当業者によってその等価物として扱われる全ての特徴を含む、本明細書に備わる特許可能な新規性のある特徴の全てを包含するものとして解釈されることが意図されている。

【００９４】

数値の下限および数値の上限が本明細書中に列挙されている場合、あらゆる下限からあらゆる上限までの範囲が想定されている。

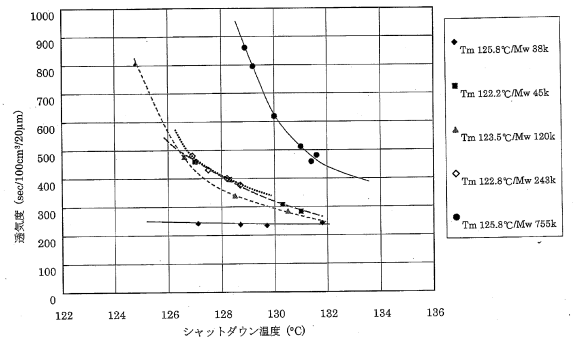
【表１】

No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	参考例1	参考例2	参考例3
樹脂組成										
PE 組成										
第1 PE	Mw	3.8×10^4	3.8×10^4	3.8×10^4	1.2×10^5	1.7×10^5	3.8×10^4	4.5×10^4	2.6×10^5	2.4×10^5
	Mw/Mn	3.0	3.0	3.0	2.5	2.8	3.0	3.0	2.5	4.4
	Tm(℃)	125.8	125.8	125.8	123.5	123.0	125.8	122.2	122.5	123.0
	Wt.%	12.3	9.8	16.4	10.7	8.2	16.4	7.4	13.1	9.0
第2 PE	Mw	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	7.5×10^5
	Mw/Mn	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	11.9
	Wt.%	69.7	72.2	65.6	71.3	73.8	65.6	69.7	68.9	73.0
第3 PE	Mw	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6
	Mw/Mn	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	Wt.%	18	18	18	18	18	18	18	18	18
製造条件										
PE 濃度 (wt.%in 溶融混合物)		25	25	25	25	25	25	25	25	25
延伸										
温度(℃)		115	115	115	115	115	115	115	115	115
倍率(MDxTD)[(1)]		5x5	5x5	5x5	5x5	5x5	5x5	5x5	5x5	5x5
ドライ延伸										
温度(℃)		–	–	–	–	–	115	–	–	–
倍率(TD)		–	–	–	–	–	1.2	–	–	–
熱固定										
温度(℃)		115	115	115	115	115	115	115	115	115
時間(分)		10	10	10	10	10	10	10	10	10
特性										
平均膜厚(μm)		19.1	20.1	19.8	20.1	20.5	18.7	20.0	20.1	20.1
空孔率(%)		48.3	48.7	47.5	46.6	45.4	51.4	40.6	42.2	38.5
標準化透気度 (sec/100cm^3/20um)		238	234	242	339	358	203	460	452	452
シャットダウン温度(℃)		128.7	129.8	127.1	128.5	129.4	127.9	127.0	128.5	128.0

【表１－１】

No.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂組成					
PE 組成					
第1 PE Mw	–	2.1×10^5	7.5×10^5	7.5×10^5	1.7×10^5
Mw/Mn	–	3.2	3.6	3.6	3.0
Tm(℃)	–	98.0	120.0	120.0	130.4
Wt.%	–	16.4	8.2	14.8	17.0
第2 PE Mw	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5	5.6×10^5
Mw/Mn	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
Wt.%	82	65.6	73.8	67.2	65.0
第3 PE Mw	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6
Mw/Mn	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
Wt.%	18	18	18	18	18
製造条件					
PE 濃度 (wt.%in 溶融混合物)	25	25	25	25	25
延伸					
温度(℃)	115	110	115	115	115
倍率(MDxTD)[1]	5x5	5x5	5x5	5x5	5x5
ドライ延伸					
温度(℃)	–	–	–	–	–
倍率(TD)	–	–	–	–	–
熱固定					
温度(℃)	115	90	115	115	115
時間(分)	10	10	10	10	10
特性					
平均膜厚(μm)	21.0	20.1	20.2	19.7	12.2
空孔率(%)	47.0	45.8	41.0	37.7	38.4
標準化透気度 (sec/100cm^3/20um)	212	880	481	619	388
シャットダウン温度(℃)	132.6	122.6	131.6	130	131.6

【図１】


1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
122
124
126
128
130
132
134
136
透気度（sec/100cm³/20μm）
シャットダウン温度（℃）
Tm 125.8℃/Mw 88k
Tm 122.2℃/Mw 45k
Tm 123.5℃/Mw 120k
Tm 122.8℃/Mw 243k
Tm 125.8℃/Mw 755k

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09160964.4
(32)優先日 平成21年5月25日(2009.5.25)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号 61/164,824
(32)優先日 平成21年3月30日(2009.3.30)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 61/177,060
(32)優先日 平成21年5月11日(2009.5.11)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 61/164,827
(32)優先日 平成21年3月30日(2009.3.30)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 09160967.7
(32)優先日 平成21年5月25日(2009.5.25)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号 61/164,833
(32)優先日 平成21年3月30日(2009.3.30)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 61/220,094
(32)優先日 平成21年6月24日(2009.6.24)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 61/164,817
(32)優先日 平成21年3月30日(2009.3.30)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 09168194.0
(32)優先日 平成21年8月19日(2009.8.19)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号 09160966.9
(32)優先日 平成21年5月25日(2009.5.25)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

前置審査

(72)発明者 ブラント，パトリック
アメリカ合衆国テキサス州シーブルックショーウッドドライブ１０３８

審査官 家城 雅美

(56)参考文献 特開２０００－３４３５８４（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５０２４７１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６９２８９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０７２７８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２００８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３３８７３０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ ９／００－ ９／４２
Ｈ０１Ｍ ２／１４－ ２／１８

B01D61／00－71／82