

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5312450号
(P5312450)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月12日 (2013. 7. 12)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/32 (2006. 01)
H 0 1 M 2/16 (2006. 01)B 3 2 B 27/32 E
H 0 1 M 2/16 P

請求項の数 14 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2010-508641 (P2010-508641)
 (86) (22) 出願日 平成20年8月29日 (2008. 8. 29)
 (65) 公表番号 特表2010-537845 (P2010-537845A)
 (43) 公表日 平成22年12月9日 (2010. 12. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/066023
 (87) 国際公開番号 W02009/028734
 (87) 国際公開日 平成21年3月5日 (2009. 3. 5)
 審査請求日 平成23年8月18日 (2011. 8. 18)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-227163 (P2007-227163)
 (32) 優先日 平成19年8月31日 (2007. 8. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 100080012
 弁理士 高石 橋馬
 (72) 発明者 菊地 慎太郎
 埼玉県さいたま市見沼区風渡野109-1
 4
 (72) 発明者 滝田 耕太郎
 栃木県那須塩原市太夫塚2-200-8-
 202

審査官 山崎 利直

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の層材料及び第二の層材料からなるポリオレフィン多層微多孔膜であって、前記第一及び第二の層材料がポリエチレン及びポリプロピレンを含み、

(i) 前記第一の層材料が、前記第一の材料の重量基準で80重量% ~ 99.5重量%の第一の含有量のポリエチレンを含み、

(ii) 前記第二の層材料が、前記第二の材料の重量基準で50重量% ~ 85重量%の第二の含有量のポリエチレンを含み、

(iii) 前記第一及び第二の層材料の各々の重量基準で、前記第一の層材料が前記第二の層材料より5重量%以上多くポリエチレンを含み、

(iv) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜が、前記第一及び第二の層材料の合計重量基準で、合計含有量が70重量% ~ 90重量%の範囲のポリエチレンを含むことを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第一の層材料を含む第一の微多孔層と、前記第二の層材料を含む第二の微多孔層とを有することを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第一の層材料を含む第一の微多孔層と、前記第一の層材料を含む第三の微多孔層と、前記第二の層材料を含む第二

の微多孔層とを有し、前記第二の微多孔層が前記第一及び第三の微多孔層の間に配置されていることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、前記第二の層材料を含む第一の微多孔層と、前記第二の層材料を含む第三の微多孔層と、前記第一の層材料を含む第二の微多孔層とを有し、前記第二の微多孔層が前記第一及び第三の微多孔層の間に配置されていることを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜において、
 (i) 前記第一の層材料が、前記第一の材料の重量基準で90重量%～98重量%の第一の含有量のポリエチレンと、前記第一の材料の重量基準で2重量%～10重量%の第一の含有量のポリプロピレンとを含み、
 (ii) 前記第二の層材料が、前記第二の材料の重量基準で70重量%～80重量%の第二の含有量のポリエチレンと、前記第二の材料の重量基準で20重量%～30重量%の第二の含有量のポリプロピレンとを含むことを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法であって、

(1) 第一のポリオレフィン組成物（第一のポリエチレン系樹脂及び第一のポリプロピレン系樹脂を含み、この組成物の重量基準で前記第一のポリエチレン系樹脂の含有量が80重量%以上である）及び第一の溶剤を混合して第一のポリオレフィン溶液を調製し、
 (2) 第二のポリオレフィン組成物（第二のポリエチレン系樹脂及び第二のポリプロピレン系樹脂を含み、この組成物の重量基準で前記第二のポリエチレン系樹脂の含有量が50重量%以上である）及び第二の溶剤を混合して第二のポリオレフィン溶液を調製し、
 (3) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を、少なくとも一つのダイより押し出し、少なくとも一つの押し出し成形体を形成する工程を有し、
 (i) 前記第一のポリオレフィン組成物が、重量基準で、前記第二のポリオレフィン組成物より5重量%以上多いポリエチレンを含み、
 (ii) 前記第一のポリオレフィン組成物中のポリエチレン含有量と、前記第二のポリオレフィン組成物中のポリエチレン含有量との和が、前記第一及び第二のポリオレフィン組成物の合計重量基準で61重量%以上であることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法において、
 (a) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出し、(b) 前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから共に押し出し、さらに(c) 前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから共に押し出し、もって
 (i) 前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなる積層押し出し成形体を形成する工程、又は
 (ii) 前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなる積層押し出し成形体を形成する工程を有し、さらに、
 (4) 前記積層押し出し成形体を冷却してゲル状積層シートを形成する工程、
 (5) 前記ゲル状積層シートから前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去して溶剤除去ゲル状シートを形成する工程、及び
 (6) 前記溶剤除去ゲル状シートを乾燥してポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有することを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法において、

10

20

30

40

50

(a) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出して第一の押出し成形体を形成し、(b) 前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから押し出して第二の押出し成形体を形成し、さらに(c) 前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから押し出して第三の押出し成形体を形成し、次いで第一、第二及び第三の押出し成形体を積層して積層押出し成形体を形成する工程を有し、さらに

(4) 前記積層押出し成形体を冷却してゲル状積層シートを形成し、

(5) 前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を前記ゲル状積層シートから除去し溶剤除去ゲル状シートを形成し、さらに

(6) 前記溶剤除去ゲル状シートを乾燥して前記ポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有し、前記積層押出し成形体が、

(i) 前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなるか、

(ii) 前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 6 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法において、

(a) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出して第一の押出し成形体を形成し、(b) 前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから押し出して第二の押出し成形体を形成し、(c) 前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから押し出して第三の押出し成形体を形成し、さらに(4) 前記第一、第二及び第三の押出し成形体を冷却して第一、第二及び第三のゲル状シートを形成し、

(5) 前記第一、第二及び第三のゲル状シートを積層してゲル状積層シートを形成し、

(6) 前記ゲル状積層シートから前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去して溶剤除去ゲル状シートを形成し、さらに

(7) 前記溶剤除去ゲル状シートを乾燥して前記ポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有することを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 6 に記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法において、

(a) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出して第一の押出し成形体を形成し、(b) 前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから押し出して第二の押出し成形体を形成し、(c) 前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから押し出して第三の押出し成形体を形成し、さらに

(4) 前記第一、第二及び第三の押出し成形体を冷却して第一、第二及び第三のゲル状シートを形成し、

(5) 前記第一、第二及び第三のゲル状シートから前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去し、

(6) 前記溶剤を除去した第一、第二及び第三のゲル状シートを乾燥して第一、第二及び第三のポリオレフィン微多孔膜を形成し、さらに、

(7) 前記第一、第二及び第三のポリオレフィン微多孔膜を積層してポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有することを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 6 ～ 10 のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を製造する方法において

前記第一のポリプロピレン系樹脂が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ の範囲の分子量を有する第一のポリプロピレンを含み、前記第二のポリプロピレン系樹脂が、前記第一のポリプロピレンとは

独立して、 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ の範囲の分子量を有する第二のポリプロピレンを含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜からなるセパレータと、負極と、正極とを有する電池であって、前記セパレータが、前記負極及び前記正極の間に配置されていることを特徴とする電池。

【請求項 1 3】

請求項 12 に記載の電池において、前記電池が二次電池であることを特徴とする電池。

【請求項 1 4】

1,000秒 / 100 cm³を超えない透気度（膜厚20 μmに換算）、2000 mN ~ 3700 mNの範囲の突刺強度（膜厚20 μmに換算）、2秒 ~ 5秒の範囲のシャットダウン速度、130 ~ 135の範囲のシャットダウン温度、170 以上のメルトダウン温度、及び70%以上の容量回復率を有することを特徴とするポリオレフィン多層微多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透気度、突刺強度、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膜厚均一性のバランスが適切で優れたポリオレフィン多層微多孔膜、かかる多層微多孔膜からなる電池用セパレータ、及びかかるセパレータを用いた電池に関する。本発明はまた、ポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法、かかる膜をセパレータとして用いた電池の製造方法、及びかかる電池の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン微多孔膜は、例えば一次及び二次のリチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、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 - 亜鉛電池等に用いる電池用セパレータとして有用である。ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータ、特にリチウムイオン電池用セパレータとして用いる場合、膜の性能は電池の特性、生産性及び安全性に深く関わる。そのためポリオレフィン微多孔膜には、適切な機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。周知のように、電池、特に製造、充電、再充電、使用及び / 又は保管の間に高温に曝される電池に対して、その安全性を改善するために、比較的低いシャットダウン温度及び比較的高いメルトダウン温度を有することが望まれている。セパレータの透過性を改善することにより、一般的に電池の保管中の容量劣化が改善される。特に電池を過充電状態で扱う場合、電池安全性を改善するために高いシャットダウン速度が望まれる。電池の電極表面の凹凸により、取り扱い中にセパレータに穴が開いて短絡を引き起こす恐れがあるので、突刺強度の改善が望まれている。膜厚変動が大きいと、芯にフィルムを巻回するときに、取り扱い困難性をもたらすので、膜厚均一性の改善が望まれている。また膜厚変動が大きい場合、電池中の温度の不均一をもたらすことがあり、セパレータの比較的薄い部分に、ホットスポット（高温の領域）が生じる恐れがある。

【0003】

一般にポリエチレンのみを含む（すなわち、膜がポリエチレンからなるか、本質的にポリエチレンからなる）微多孔膜はメルトダウン温度が低く、またポリプロピレンのみを含む微多孔膜はシャットダウン温度が高い。そのため、改善された電池用セパレータとして、ポリエチレン及びポリプロピレンを主成分とする微多孔膜が提案されている。そこで、ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂を用いて形成された、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる多層微多孔膜が望まれている。

【0004】

例えば特開平7-216118号は、適切なシャットダウン温度及び機械的強度を有する電池用セパレータを開示している。この特許文献は、二つの微多孔層を有する多層多孔質フィルムからなる電池用セパレータを開示している。両層はポリエチレン及びポリプロピレンを

10

20

30

40

50

含むが、組成比が異なる。例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンの合計を基準として、第一の微多孔層中のポリエチレンの割合が0～20重量%で、第二の微多孔層のポリエチレンの割合が21～60重量%である。フィルム全体（すなわち、両微多孔層）におけるポリエチレンの割合は、多層多孔質フィルムの重量基準で2～40重量%である。

【0005】

特開平10-195215号は、シャットダウン特性及びピンの引き抜き特性に優れ、比較的薄いセパレータを開示している。用語「ピンの引き抜き」は、セパレータ、正極シート及び負極シートからなる積層体を、金属製のピンに捲き取り、ピンを引き抜いて捲回体を形成するときのピンの引き抜き易さに関わる特性を指す。この多層多孔質フィルムは、ポリエチレン及びポリプロピレンを含むが、組成比が異なる。ポリエチレン及びポリプロピレン

10

【0006】

特開平10-279718号は、リチウム電池が過充電状態になったときに、リチウム電池の温度が過昇するのを阻止するセパレータを開示している。このセパレータは、ポリエチレン及びポリプロピレンからなり、各層中のポリエチレン及びポリプロピレンの組成比が異なる多層多孔質フィルムで形成されている。このフィルムは、ポリエチレン含有率が0～20重量%のポリエチレン低含有層を有する（ポリエチレン含有率はこの層の重量を基準とする）。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重量%以上含み、ポリエチレン含有率が61～100重量%のポリエチレン高含有層である（ポリエチレン含有率はこの層の重量を基準とする）。

20

【0007】

ポリオレフィン微多孔膜の透過性、突刺強度及びシャットダウン速度を一層改善することが望まれている。さらに、電池用セパレータとして用いたときの短絡の可能性を減らすために、ポリオレフィン微多孔膜の膜厚均一性を一層改善することも望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、一実施態様において、本発明は、透過性、突刺強度、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膜厚均一性のバランスが適切で優れたポリオレフィン多層微多孔膜の形態のポリオレフィンに関する。ここで用語「バランスが優れた」は、膜の特性（例えば透過性）が、他の膜特性（例えば膜厚均一性）の改善により、望ましくない値に低下していないことを意味する。

30

【0009】

別の実施態様において、本発明は、かかるポリオレフィン多層微多孔膜からなる電池用セパレータに関する。

【0010】

別の実施態様において、本発明は、かかるセパレータを用いた電池に関する。さらに別の実施態様において、本発明は、例えば電気及び/又は電子機器の電源としての電池の使用に関する。

40

【0011】

別の実施態様において、本発明は、ポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法、かかる膜をセパレータとして用いた電池の製造方法、及びかかる電池の使用方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

一実施態様において、本発明はポリオレフィン膜又は膜前駆体に関する。ポリオレフィン膜前駆体は、ポリオレフィン膜に形成される（又は製造途中に形成される）ポリオレフィン組成物、ポリオレフィン溶液、押出し成形体、ゲル状シート、延伸シート等である。従って、一実施態様において、本発明は、第一の微多孔層及び第二の微多孔層を含み、(i) 前記第一及び第二の微多孔層がポリエチレン及びポリプロピレンを含み、

50

- (ii) 前記第一の微多孔層が、前記第一の微多孔層の重量基準で、約80重量%以上の第一の含有量でポリエチレンを含み、
- (iii) 前記第二の微多孔層が、前記第二の微多孔層の重量基準で、約50重量%以上の第二の含有量でポリエチレンを含み、
- (iv) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量が、前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量より多く、
- (v) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量及び前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量の合計が、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で約61重量%以上であるポリオレフィン多層微多孔膜に関する。

【0013】

従って、一実施態様において、本発明は、第一の微多孔層及び第二の微多孔層を含み、

- (i) 前記第一及び第二の微多孔層がポリエチレン及びポリプロピレンを含み、
- (ii) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンが、前記第一の微多孔層の重量基準で、約80重量%～約99.5重量%の範囲で含まれており、
- (iii) 前記第二の微多孔層中のポリエチレンが、前記第二の微多孔層の重量基準で、約50重量%～約85重量%の範囲で含まれており、
- (iv) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量が、前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量より多く、かつ
- (v) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量及び前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量の合計（すなわちポリエチレンの全含有量）が、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で約61重量%～約95重量%の範囲であるポリオレフィン多層微多孔膜に関する。

【0014】

関連する実施態様において、前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量が、前記第一の微多孔層の重量基準で約85重量%～約99重量%の範囲であってもよく、前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量が、前記第二の微多孔層の重量基準で約60重量%～約83重量%の範囲であってもよく、前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量が、前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量より約5重量%以上多くてもよく、かつ前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量及び前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量の合計（すなわちポリエチレンの全含有量）が、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準

【0015】

一実施態様において、上記ポリオレフィン多層微多孔膜は、(i) ポリプロピレン、約 1×10^6 以上の重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレン、及び約 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の範囲の重量平均分子量を有する高密度ポリエチレンを含み、前記超高分子量ポリエチレンを、前記第一の層の重量基準で前記第一の層中に15重量%以下の含有量で含む第一の微多孔層と、(ii) 前記ポリプロピレン及び前記高密度ポリエチレンを含む第二の微多孔層とを有する。

【0016】

本発明はまた、上記実施態様のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜からなる電池用セパレータに関する。

【0017】

本発明はまた、上記実施態様のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜からなるセパレータを具備する電池に関する。

【0018】

関連する実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は、以下から単独で又は組合せて独立的に選択される特徴を有してもよい。

- (1) (a) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量は、前記第一の微多孔層の重量基準で約85重量%～約99重量%の範囲であり、前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量は、前記第二の微多孔層の重量基準で約60重量%～約83重量%の範囲であり、(b) 前記

第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量は、前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量より約5重量%以上多く、かつ(c) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンの含有量及び前記第二の微多孔層中のポリエチレンの含有量の合計(すなわち第一及び第二の微多孔層中のポリエチレンの全含有量)は、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で約70重量%～約90重量%の範囲である。

(2) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンは、約 1×10^4 ～約 1×10^7 の範囲、約 1×10^5 ～約 5×10^6 の範囲、又は約 2×10^5 ～約 3×10^6 の範囲のMwを有する。

(3) 前記第一の微多孔層は、約 1×10^4 ～約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンを含む。

(4) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンは、本質的に前記第一のポリエチレンからなるか、前記第一のポリエチレンからなる。

(5) 前記第一のポリエチレンは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン又は鎖状低密度ポリエチレンのうち的一种以上である。

(6) 前記第一のポリエチレンは、約 1×10^5 ～約 5×10^5 の範囲、又は約 2×10^5 ～約 4×10^5 の範囲のMwを有する高密度ポリエチレンである。

(7) 前記第一のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第三の - オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(8) 前記第二のポリエチレンは、約 1×10^6 以上のMwを有するポリエチレンである。

(9) 前記第二のポリエチレンは超高分子量ポリエチレンである。

(10) 前記第二のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第四の - オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(11) 前記第二のポリエチレンは、前記第一の微多孔層の重量基準で、前記第一の微多孔層中に15重量%以下の含有量で含まれている。

(12) 前記第一の微多孔層中のポリエチレンは、約5～約300、約5～約100、又は約5～約30の分子量分布(Mw/Mn)を有する。

(13) 前記第一の微多孔層は、前記第一の微多孔層の重量基準で、約80重量%～約99.5重量%の範囲の含有量のポリエチレンを含む。

(14) 前記第一及び第二の微多孔層は、(i) プロピレンの単独重合体、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、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、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-デカジエンのような - オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種の第五のオレフィンとの共重合体の一種以上からなるポリプロピレンを含む。

(15) 前記ポリプロピレンは、約 1×10^4 ～約 4×10^6 の範囲、又は約 3×10^5 ～約 3×10^6 の範囲のMwを有する。

(16) 前記ポリプロピレンは、約1.01～約100の範囲、又は約1.1～約50の範囲のMw/Mnを有する。任意で、前記ポリプロピレンは以下の特性の一種以上を有する：前記ポリプロピレンの立体規則性はアイソタクチックである；前記ポリプロピレンは、約90 Joules/g以上の融解熱を有する；前記ポリプロピレンは、約160 以上の融解ピーク(第二の融解)を有する。

(17) 前記第二の微多孔層は、約 1×10^4 ～約 1×10^7 の範囲、約 1×10^5 ～約 5×10^6 の範囲、又は約 2×10^5 ～約 3×10^6 の範囲のMwを有するポリエチレンを含む。

(18) 前記第二の微多孔層は、約 1×10^4 ～約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレンを含む。

(19) 前記第二の微多孔層は、本質的に前記第一のポリエチレンからなるポリエチレン、又は前記第一のポリエチレンからなるポリエチレンを含む。

(20) 前記第二の微多孔層のポリエチレンは前記第一のポリエチレンを含む。

(21) 前記第二の微多孔層のポリエチレンは、約 1×10^5 ～約 5×10^5 の範囲、又は約 2×10^5 ～約 4×10^5 の範囲のMwを有する高密度ポリエチレンの少なくとも一種を含む。

10

20

30

40

50

(22) 前記第二の微多孔層の第一のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第三の -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(23) 前記第二の微多孔層のポリエチレンは、前記第一のポリエチレンと、前記約 1×10^6 以上のMwを有する第二のポリエチレンとを含む。

(24) 前記第二の微多孔層の第二のポリエチレンは超高分子量ポリエチレンである。

(25) 前記第二の微多孔層の第二のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第四の -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(26) 前記第二のポリエチレンは、前記第二の微多孔層中に、前記第二の微多孔層の重量基準で、約15重量%以下の含有量で含まれている。

(27) 前記第二の微多孔層の第二のポリエチレンは、約5～約300、約5～約100、又は約5～約30の分子量分布 (Mw / Mn) を有する。

(28) ポリオレフィン多層微多孔膜は、一層の第一の微多孔層及び一層の第二の微多孔層を有する。これらの層は、例えば約1 μm 以上の厚さを有する。

(29) ポリオレフィン多層微多孔膜は、前記第一の微多孔層、前記第二の微多孔層及び前記第一の微多孔層とほぼ同じ組成を有する第三の微多孔層の三層以上を有し、前記第一及び第三の微多孔層はポリオレフィン多層微多孔膜の両外層又は外皮層を構成し、前記第二の微多孔層は、ポリオレフィン多層微多孔膜の第一及び第三の層の間に配置され、任意で平面接触するポリオレフィン多層微多孔膜の中間層を構成する。この実施態様において、前記第一及び第三の層は前記第一の層材料を含み、前記第二の層は前記第二の層材料を含んでもよい。

(30) ポリオレフィン多層微多孔膜は、前記第一の微多孔層、前記第二の微多孔層及び前記第一の微多孔層とほぼ同じ組成を有する第三の微多孔層の三層以上を有し、前記第一及び第三の微多孔層はポリオレフィン多層微多孔膜の両外層又は外皮層を構成し、前記第二の微多孔層は、ポリオレフィン多層微多孔膜の第一及び第三の層の間に配置され、任意で平面接触するポリオレフィン多層微多孔膜の中間層を構成する。この実施態様において、前記第一及び第三の層は前記第二の層材料を含み、前記第二の層は前記第一の層材料を含んでもよい。

(31) ポリオレフィン多層微多孔膜は約25%～約80%の空孔率を有する。

(32) ポリオレフィン多層微多孔膜は約20～約400秒 / 100 cm^3 の透気度 (膜厚20 μm に換算) を有する。

(33) ポリオレフィン多層微多孔膜は約2,000 mN / 20 μm 以上の突刺強度を有する。

(34) ポリオレフィン多層微多孔膜は約49,000 kPa以上の引張破断強度を有する。

(35) ポリオレフィン多層微多孔膜は約100%以上の引張破断伸度を有する。

(36) ポリオレフィン多層微多孔膜を約105 に8時間保持した後の機械方向及び横方向における熱収縮率は約12%以下である。

(37) ポリオレフィン多層微多孔膜は約15%以下の膜厚変動率を有する。

(38) ポリオレフィン多層微多孔膜は約140 以下のシャットダウン温度を有する。

(39) ポリオレフィン多層微多孔膜は約150 以上のメルトダウン温度を有する。

(40) ポリオレフィン多層微多孔膜は約10秒以下のシャットダウン速度を有する。

【発明の効果】

【0019】

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、容量回復率、透気度、突刺強度、シャットダウン温度、シャットダウン速度及びメルトダウン温度のバランスに優れている。かかるポリオレフィン多層微多孔膜を電池用セパレータとして用いると、安全性、耐熱性、保存特性及び生産性に優れた電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】メルトダウン温度の測定方法を示す概略図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0021】

[1] ポリオレフィン多層微多孔膜の組成及び構造

一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は二層からなる。第一の層（例えば上層）は第一の微多孔層材料を含み、第二の層（例えば底層）は第二の微多孔層材料を含む。例えば、この膜は、膜の横方向及び機械方向にほぼ垂直な軸方向から見たときに平面的な上層を有し、上層側から見ると平面的な底層は隠れている。別の実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は三層以上からなり、第一の微多孔層材料を含む両外層（表面層又は外皮層ともよぶ）と、第二の微多孔層材料を含む少なくとも一層の中間層とを有する。関連する実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は二層からなり、第一の層が本質的に第一の微多孔層材料からなるか、第一の微多孔層材料からなり、第二の層が本質的に第二の微多孔層材料からなるか、第二の微多孔層材料からなる。関連する実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は三層以上からなり、両外層が本質的に第一の微多孔層材料からなるか、第一の微多孔層材料からなり、少なくとも一層の中間層が本質的に第二の微多孔層材料からなるか、第二の微多孔層材料からなる。本発明の膜は、ポリオレフィンを含むので、「ポリオレフィン膜」とよぶ。本発明の膜は、ポリオレフィンのみを含んでもよいが、これに限定されず、ポリオレフィン及びポリオレフィン以外の材料を含む膜も本発明の範囲内である。

10

【0022】

さらに別の実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は三層以上からなり、両表面層が第二の微多孔層材料を含み（又は本質的に第二の微多孔層材料からなるか、第二の微多孔層材料からなる）、少なくとも一層の中間層が第一の微多孔層材料を含む（又は本質的に第一の微多孔層材料からなるか、第一の微多孔層材料からなる）。

20

【0023】

ポリオレフィン多層微多孔膜が三層以上からなる場合、ポリオレフィン多層微多孔膜は、第一の微多孔層材料を含む少なくとも一層と、第二の微多孔層材料を含む少なくとも一層とを有する。

【0024】

第一及び第二の微多孔層材料は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含む。第一の微多孔層材料は、第二の微多孔層材料より多量のポリエチレンを含み、ポリオレフィン多層微多孔膜中の全ポリエチレン量は、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で61重量%以上である。任意で、ポリオレフィン多層微多孔膜中の全ポリエチレン量は、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で、約61重量%～約95重量%の範囲、又は約70重量%～約90重量%の範囲である。第一の微多孔層材料中のポリエチレン量は、第一の微多孔層材料の重量基準で、約80重量%以上である。任意で、第一の微多孔層材料中のポリエチレン量は、第一の微多孔層材料の重量基準で、約80重量%～約99.5重量%の範囲である。第二の微多孔層材料中のポリエチレン量は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約50重量%以上である。任意で、第二の層材料中のポリエチレン量は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約50重量%～約85重量%の範囲である。

30

【0025】

一実施態様において、第一の微多孔層材料は、第一の微多孔層材料の重量基準で、約85重量%～約99重量%の範囲のポリエチレンを含む。第二の微多孔層材料は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約60重量%～約83重量%の範囲のポリエチレンを含む。この実施態様において、第一の微多孔層材料は、第二の微多孔層材料より、約5重量%（第一の微多孔層材料の重量を基準とする）以上多くポリエチレンを含む。換言すると、第一の微多孔層材料の重量基準での第一の微多孔層材料中のポリエチレンの重量%は、第二の層材料の重量基準での第二の微多孔層材料中のポリエチレンの重量%より、5重量%以上多い。

40

【0026】

一実施態様において、第一の微多孔層材料は、第一の微多孔層材料の重量基準で、約85重量%以上の第一のポリエチレンと、約15重量%以下の第二のポリエチレンとを含む。第

50

一のポリエチレンは、例えば高密度ポリエチレン（HDPE）であってよく、第二のポリエチレンは、例えば超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）であってよい。任意で、第一の微多孔層材料中のポリエチレンは、第一の微多孔層材料の重量基準で、約91重量％以上の第一のポリエチレンを含み、残部を第二のポリエチレンで構成してなる。さらに別の実施態様において、第一の微多孔層材料の重量基準で、第一の微多孔層材料中の第一のポリエチレン量は約94重量％～約97重量％の範囲であり、第一の微多孔層材料中の第二のポリエチレン量は約6重量％～約3重量％の範囲である。

【0027】

一実施態様において、第二の微多孔層材料は、第一のポリエチレンを含む。別の実施態様において、第二の微多孔層材料中のポリエチレンは、本質的に第一のポリエチレンからなるか、第一のポリエチレンからなる。換言すると、この実施態様において、第二の微多孔層材料は、第一のポリエチレンのみ（例えばHDPEのみ）を含む。別の実施態様において、第二の微多孔層材料は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンを含む。例えば、一実施態様において、第二の微多孔層材料は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約15重量％以下のUHMWPEと、約85重量％以上のHDPEとを含む。関連する実施態様において、第二の微多孔層材料中の超高分子量ポリエチレン量は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約9重量％以下、又は約6重量％以下でもよい。

【0028】

例えば、一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は、第一及び第二の微多孔層材料を含み、第一の微多孔層材料中のポリエチレンは、約 1×10^6 以上の重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）10重量％以下、及び約 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の重量平均分子量を有する高密度ポリエチレン90重量％以上からなり、第二の微多孔層材料中のポリエチレンは高密度ポリエチレン（HDPE）である構成を有する。

【0029】

第一及び第二のポリエチレン並びにポリプロピレンについて、以下詳細に説明する。

【0030】

A. 第一のポリエチレン

一実施態様において、第一のポリエチレンは 1×10^6 未満のMwを有するポリエチレンであり、例えば約 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の範囲のMwを有するポリエチレンである。任意で、第一のポリエチレンは、HDPE、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン又は鎖状低密度ポリエチレンのうちの少なくとも一種でよい。限定的ではないが、高密度ポリエチレンのMwは、例えば約 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ の範囲、又は約 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ の範囲でもよい。一実施態様において、第一のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等のような第三の α -オレフィンを、典型的にはエチレン量に比べて比較的少量含有する共重合体の少なくとも一種である。このような共重合体はシングルサイト触媒により製造することができる。

【0031】

B. 第二のポリエチレン

一実施態様において、第二のポリエチレンは約 1×10^6 以上のMwを有するポリエチレンである。例えば第二のポリエチレンはUHMWPEでよい。一実施態様において、第二のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) 第四の α -オレフィンを、典型的にはエチレン量に比べて比較的少量含有する共重合体の少なくとも一種である。第四の α -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、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、又はスチレンの一種以上でよい。限定的ではないが、第二のポリエチレンのMwは、約 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ の範囲、約 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ の範囲、又は約 $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ の範囲でよい。

【0032】

C. ポリプロピレン

ポリエチレン以外に、第一及び第二の微多孔層材料はポリプロピレンを含んでもよい。ポリプロピレンは、例えば(i) プロピレンの単独重合体又は(ii) プロピレンと第五のオ

10

20

30

40

50

レフィンとの共重合体のいずれでも良い。共重合体はランダム及びブロック共重合体のいずれでも良い。第五のオレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等の α -オレフィン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等のジオレフィン等が挙げられる。プロピレン共重合体中の第五のオレフィンの割合は、耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等のような多層微多孔膜の特性に悪影響を与えない範囲であれば良い。具体的には10モル%未満であるのが良い。

【0033】

ポリプロピレンは、以下の特性のうちの一つ以上を任意で有しても良い：(i) ポリプロピレンは、約 1×10^4 ~ 約 4×10^6 の範囲、又は約 3×10^5 ~ 約 3×10^6 の範囲の M_w を有する；(ii) ポリプロピレンは、約1.01 ~ 約100の範囲、又は約1.1 ~ 約50の範囲の M_w / M_n を有する；(iii) ポリプロピレンの立体規則性はアイソタクチックである；(iv) ポリプロピレンは、約90 Joules/g以上の融解熱を有する；(v) ポリプロピレンは、約160 以上の融解ピーク（第二の融解）を有する；(vi) ポリプロピレンは、約230 の温度及び歪み速度 25 sec^{-1} において約15以上のトルートン比を有する；(vii) ポリプロピレンは、230 の温度及び歪み速度 25 sec^{-1} において約50,000 Pa \cdot sec以上の伸長粘度を有する。

【0034】

以下第一及び第二の層材料及び膜の組成について詳細に説明する。一実施態様において、第一の微多孔層材料中のポリエチレンは、以下から独立的に一つ以上選択される特徴を有してもよい。

(1) ポリエチレンは、約 1×10^4 ~ 約 1×10^7 の範囲、約 1×10^5 ~ 約 5×10^6 の範囲、又は約 2×10^5 ~ 約 3×10^6 の範囲の M_w を有する。

(2) ポリエチレンは、約 1×10^4 ~ 約 5×10^5 の範囲の M_w を有する第一のポリエチレンを含む。

(3) ポリエチレンは、本質的に第一のポリエチレンからなるか、第一のポリエチレンからなる。

(4) 第一のポリエチレンは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン又は鎖状低密度ポリエチレンのうちの一つ以上である。

(5) 第一のポリエチレンは、約 1×10^5 ~ 約 5×10^5 の範囲、又は約 2×10^5 ~ 約 4×10^5 の範囲の M_w を有する高密度ポリエチレンの一つ以上である。

(6) 第一のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第三の α -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(7) ポリエチレンは、第一のポリエチレンと、約 1×10^6 以上の M_w を有する第二のポリエチレンとを含む。

(8) 第二のポリエチレンは、約 1×10^6 ~ 約 15×10^6 の範囲、任意で約 1×10^6 ~ 約 5×10^6 の範囲、又は任意で約 1×10^6 ~ 約 3×10^6 の範囲の M_w を有する。

(9) 第二のポリエチレンは超高分子量ポリエチレンである。

(10) 第二のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第四の α -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(11) 第一の微多孔層材料中の第二のポリエチレン量は、第一の微多孔層材料の重量基準で、約15重量%以下である。

(12) ポリエチレンは、約5 ~ 約300、約5 ~ 約100、又は任意で約5 ~ 約30の分子量分布 (M_w / M_n) を有する。

(13) 第一の微多孔層材料中のポリエチレン量は、第一の微多孔層材料の重量基準で、約80重量% ~ 約99.5重量%の範囲である。

【0035】

例えば、第一又は第二の微多孔層材料中のポリプロピレンは、以下から独立的に一つ以上選択される特徴を有してもよい。

(14) ポリプロピレンは、(i) プロピレンの単独重合体、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、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、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-デカジエンのような α -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種の第五のオレフィンとの共重合体の一種以上である。

(15) ポリプロピレンは、約 1×10^4 ~ 約 4×10^6 の範囲、又は約 3×10^5 ~ 約 3×10^6 の範囲のMwを有する。

(16) ポリプロピレンは、約1.01 ~ 約100の範囲、又は約1.1 ~ 約50の範囲のMw / Mnを有する。

【0036】

例えば、第二の微多孔層材料中のポリエチレンは、以下から独立的に一つ以上選択される特徴を有してもよい。

(17) ポリエチレンは、約 1×10^4 ~ 約 1×10^7 の範囲、約 1×10^5 ~ 約 5×10^6 の範囲、又は約 2×10^5 ~ 約 3×10^6 の範囲のMwを有する。

(18) ポリエチレンは、約 1×10^4 ~ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレンを含む。

(19) ポリエチレンは、本質的に第一のポリエチレンからなるか、第一のポリエチレンからなる。

(20) 第一のポリエチレンは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン又は鎖状低密度ポリエチレンのうち一種以上である。

(21) 第一のポリエチレンは、約 1×10^5 ~ 約 5×10^5 の範囲、又は約 2×10^5 ~ 約 4×10^5 の範囲のMwを有する高密度ポリエチレンの一種以上である。

(22) 第一のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第三の α -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(23) ポリエチレンは、第一のポリエチレンと、約 1×10^6 以上のMwを有する第二のポリエチレンを含む。

(24) 第二のポリエチレンは、約 1×10^6 ~ 約 15×10^6 の範囲、任意で約 1×10^6 ~ 約 5×10^6 の範囲、又は任意で約 1×10^6 ~ 約 3×10^6 の範囲のMwを有する。

(25) 第二のポリエチレンは超高分子量ポリエチレンである。

(26) 第二のポリエチレンは、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第四の α -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である。

(27) 第二の微多孔層材料中の第二のポリエチレン量は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約15重量%以下、約9重量%以下、又は約6重量%以下である。

(28) ポリエチレンは、約5 ~ 約300、約5 ~ 約100、又は任意で約5 ~ 約30の分子量分布(Mw / Mn)を有する。

(29) 第二の微多孔層材料中のポリエチレン量は、第二の微多孔層材料の重量基準で、約60重量% ~ 約83重量%の範囲、又は約65重量% ~ 約80重量%の範囲である。

【0037】

[2] ポリオレフィン多層微多孔膜の製造に使用する材料

A. 第一の微多孔層材料調製用ポリマー樹脂

一実施態様において、第一の微多孔層材料は第一のポリオレフィン溶液から調製する。第一のポリオレフィン溶液は、第一のポリオレフィン組成物及び第一のプロセス溶剤を含む。本発明のプロセスではポリオレフィン多層微多孔膜を製造するので、プロセス溶剤を希釈剤又は成膜用溶剤ともよぶ。第一のポリオレフィン組成物は、第一のポリエチレン系樹脂及び第一のポリプロピレン系樹脂を含む。第一のポリオレフィン組成物中の第一のポリエチレン系樹脂量は、第一のポリオレフィン組成物の重量基準で約80重量%以上である。第一のポリオレフィン組成物の調製に使用する材料について、以下詳細に説明する。

【0038】

(1) 第一のポリエチレン系樹脂

－実施態様において、第一のポリエチレン系樹脂は、上記[1]で説明した第一のポリエチレンを含む。別の実施態様において、第一のポリエチレン系樹脂は、第一ポリエチレン及び上記[1]で説明した第二のポリエチレンを含む。例えば、第一のポリエチレン系樹脂は、UHMWPEより低いMwを有するポリエチレン系樹脂（HDPEのような）及びUHMWPE樹脂の混合物であってよい。限定的ではないが、第一のポリエチレン系樹脂のMwは、例えば約 1×10^4 ～ 約 1×10^7 の範囲、約 1×10^5 ～ 約 5×10^6 の範囲、又は約 2×10^5 ～ 約 3×10^6 の範囲でよい。第一のポリエチレン系樹脂中のUHMWPEの量は、第一のポリエチレン系樹脂の重量基準で、一般的に約15重量%以下であり、任意で約9重量%以下である。例えば、第一のポリエチレン系樹脂中のUHMWPEの量は、第一のポリエチレン系樹脂の重量基準で、約3重量% ～ 約6重量%の範囲でもよい。

10

【0039】

第一のポリエチレン系樹脂中のポリエチレンの分子量分布（Mw/Mn）は限定的ではない。Mw/Mnは分子量分布の尺度であり、この値が大きいほど分子量分布の幅は大きい。限定的ではないが、第一のポリエチレン系樹脂中のポリエチレンのMw/Mnは、約5 ～ 約300の範囲、約5 ～ 約100の範囲、又は約5 ～ 約30でよい。Mw/Mnが5未満だと第一のポリエチレン系樹脂の押出が困難であることがある。またMw/Mnが300超だと、比較的強い多層微多孔膜の製造が困難であることがある。多段重合により、所望のMw/Mn比を有する第一のポリエチレン系樹脂が得られる。例えば、一段目で比較的高い分子量のポリマー成分を生成し、二段目で比較的低い分子量のポリマー成分を生成する二段重合を用いることができる。必須ではないが、例えば第一のポリエチレン系樹脂が第一のポリエチレンからなる場合、この方法を用いることができる。第一のポリエチレン系樹脂が第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンからなる場合、ポリエチレン系樹脂の所望のMw/Mn比は、第一及び第二のポリエチレンの分子量及び混合割合を選択することにより、調整することができる。

20

【0040】

(2) 第一のポリプロピレン系樹脂

第一のポリエチレン系樹脂以外に、第一のポリオレフィン組成物はさらに第一のポリプロピレン系樹脂を含む。第一のポリプロピレン系樹脂は、例えば(i) プロピレンの単体重合体又は(ii) プロピレンと第五のオレフィンとの共重合体のいずれでも良い。共重合体はランダム及びブロック共重合体のいずれでも良い。第五のオレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等の - オレフィン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等のジオレフィン等が挙げられる。プロピレン共重合体中の第五のオレフィンの割合は、耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性のような多層微多孔膜の特性に悪影響を与えない範囲にすべきである。例えば、共重合体全体を100モル%として、10モル%未満であるのが良い。

30

【0041】

限定的ではないが、第一のポリプロピレン系樹脂中のポリプロピレンのMwは、約 1×10^4 ～ 約 4×10^6 の範囲、又は約 3×10^5 ～ 約 3×10^6 の範囲である。限定的ではないが、第一のポリプロピレン系樹脂中のポリプロピレンの分子量分布（Mw/Mn）は、約1.01 ～ 約100の範囲、又は約1.1 ～ 約50の範囲でよい。

40

【0042】

(3) フォーミュレーション

－実施態様において、第一のポリオレフィン組成物中の第一のポリエチレン系樹脂は、第一のポリオレフィン組成物の重量基準で、約80重量% ～ 約99.5重量%の範囲である。この第一のポリエチレン系樹脂の量が約80重量%未満だと、比較的低いシャットダウン温度及び比較的速いシャットダウン速度を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。この第一のポリエチレン系樹脂の量が99.5重量%超だと、比較的高いメルトダウン温度を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。－

50

実施態様において、第一のポリオレフィン組成物中の第一のポリエチレン系樹脂量は、第一のポリオレフィン組成物の重量基準で、約85重量%～約99重量%の範囲、又は約87重量%～約98重量%の範囲である。

【0043】

B. 第二の微多孔層材料の製造に使用するポリマー樹脂

一実施態様において、第二の微多孔層材料は、第一のポリオレフィン溶液とは独立的に選択される第二のポリオレフィン溶液から調製する。第二のポリオレフィン溶液は、第二のポリオレフィン組成物及び第一のプロセス溶剤と同じでよい第二のプロセス溶剤を含む。第一のポリオレフィン溶液のように、第二のプロセス溶剤を第二の成膜用溶剤又は第二の希釈剤ともよぶ。一実施態様において、第二のポリオレフィン組成物は、第二のポリエチレン系樹脂及び第二のポリプロピレン系樹脂を含む。例えば、第二のポリオレフィン組成物中の第二のポリエチレン系樹脂の量は、第二のポリオレフィン組成物の重量基準で、約50重量%～約85重量%の範囲でよい。第二のポリオレフィン組成物中の第二のポリエチレン系樹脂の量が約50重量%未満だと、比較的高い透過性を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。第二のポリオレフィン組成物中の第二のポリエチレン系樹脂の量が約85重量%超だと、比較的高いメルトダウン温度を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。一実施態様において、第二のポリオレフィン組成物中の第二のポリエチレン系樹脂の量は、第二のポリオレフィン組成物の重量基準で、約60重量%～約83重量%の範囲、又は約65重量%～約80重量%の範囲である。

【0044】

第二のポリエチレン系樹脂は、例えば(i) 第一のポリエチレン又は(ii) 第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンを含んでもよい。第二のポリエチレン系樹脂は、第一のポリエチレン系樹脂と同じ材料を同量含んでもよいが、第二のポリエチレン系樹脂は一般的に第一のポリエチレン系樹脂とは独立的に選択するので、必ずしもその必要はない。同様に、第二のポリプロピレン系樹脂は、第一のポリプロピレン系樹脂と同じ材料を同量含んでもよい。第二のポリプロピレン系樹脂は、第一のポリプロピレン系樹脂と同じ材料を同量含んでもよいが、第二のポリプロピレン系樹脂は一般的に第一のポリプロピレン系樹脂とは独立的に選択するので、必ずしもその必要はない。

【0045】

いかなる理論又はモデルにも拘束されることは望まないが、第一及び/又は第二のポリエチレン系樹脂が第一のポリエチレンのみ(例えばUHMWPEを含まないHDPE)を含むと、均一な膜厚を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難となることがある。第二のポリエチレン系樹脂が第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンを含む実施態様において、第二のポリエチレン系樹脂中の第二のポリエチレンの量は、第二のポリエチレン系樹脂の重量基準で、任意で約15重量%以下、約9重量%以下、又は約6重量%以下である。

【0046】

C. 第三のポリオレフィン

必須ではないが、各第一及び第二のポリオレフィン組成物は、さらにポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・ α -オレフィン共重合体(エチレン-プロピレン共重合体を除く)からなる群から選ばれた第三のポリオレフィンを含んでもよい。第三のポリオレフィンを用いる実施態様において、第三のポリオレフィンは、例えば約 1×10^4 ～約 4×10^6 の範囲のMwを有してよい。第三のポリオレフィンに加えて又はそれ以外に、第一及び/又は第二のポリオレフィン組成物は、例えば約 1×10^3 ～約 1×10^4 の範囲のMwを有するポリエチレンワックスをさらに含んでもよい。これらの種は、望ましい微多孔膜の特性(例えばメルトダウン、シャットダウン等)を大きく低下させない範囲で添加すべきである。第三のポリオレフィンが、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンのうち一種以上である場合、第三のポリオレフィンは、単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有するエチレン・ α -オレフィ

ン共重合体でも良い。

【0047】

D. 第一及び第二のポリオレフィン組成物中のポリエチレン系樹脂の含有量

ポリオレフィン多層微多孔膜中の第一の微多孔層材料は、第二の微多孔層材料より高いポリエチレン含有量を有するべきであるので、第一のポリオレフィン溶液は、一般的に第二のポリオレフィン溶液より高いポリエチレン濃度を有する。従って、一実施態様において、特に第一のポリオレフィン溶液中の第一の成膜用溶剤濃度が、第二のポリオレフィン溶液中の第二の成膜用溶剤濃度とほぼ同じ場合、第一のポリオレフィン組成物は、一般的に第二のポリオレフィン組成物より高いポリエチレン含有量を有する。第一のポリオレフィン組成物中のポリエチレン系樹脂の相対量が、第二のポリオレフィン組成物中の相対量以下である場合、シャットダウン温度、シャットダウン速度及びメルトダウン温度のバランスが適切で優れたポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。一実施態様において、第一のポリオレフィン組成物中のポリエチレン系樹脂の相対量は、第一のポリオレフィン組成物の重量基準で、第二のポリオレフィン組成物中のポリエチレン系樹脂の相対量より約5重量%以上多く、又は約8重量%以上多い。

10

【0048】

E. ポリオレフィン多層微多孔膜の製造に使用するポリエチレン系樹脂の全含有量

一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜の製造に使用するポリエチレン系樹脂の全含有量は、第一及び第二のポリエチレン系樹脂の合計重量基準で、約61重量%以上であり、又はポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で約61重量%以上である。このポリエチレンの全含有量が約61重量%未満だと、比較的低いシャットダウン温度及び比較的速いシャットダウン速度を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。このポリエチレンの全含有量が約95重量%超だと、比較的高いメルトダウン温度を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜の製造に使用するポリエチレンの全含有量は、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で、約70重量%～約90重量%の範囲、又は約80重量%～約90重量%の範囲である。

20

【0049】

多層微多孔膜は、一般的にポリオレフィン溶液の調製に使用したポリオレフィンを含む。一般的に微多孔膜の重量基準で1重量%未満の量であれば、少量の洗浄溶剤及び/又はプロセス溶剤が残留してもよい。製造中にポリオレフィンの分子量が少し低下することもあるが、これは許容することができる。一実施態様において、製造中に分子量の低下があったとしても、ポリオレフィン溶液の M_w/M_n に対する、膜中のポリオレフィンの M_w/M_n 値の違いは、約50%以下、約1%以下又は約0.1%以下である。

30

【0050】

[3] ポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法

一実施態様において、微多孔膜は二層膜である。別の実施態様において、微多孔膜は三層以上を有する。簡略化のために、微多孔膜の製造方法は、主に二層及び三層の膜について説明する。当業者であれば、同じ方法を四層以上の膜の製造方法に用いることができる。

40

【0051】

一実施態様において、ポリオレフィン三層微多孔膜は、ポリオレフィン微多孔膜の両外層を構成する第一及び第三の微多孔層、及び第一及び第三の層の間（任意で平面接触している）に配置された第二の層を有する。一実施態様において、第一及び第三の層を第一のポリオレフィン溶液から形成し、第二の（又は内部の）層を第二のポリオレフィン溶液から形成する。別の実施態様において、第一及び第三の層を第二のポリオレフィン溶液から形成し、第二の層を第一のポリオレフィン溶液から形成する。

【0052】

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造するポリエチレン系樹脂の全含有量が、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で約61重量%～約95重量%である限り、各々の層の順及びポ

50

リエチレン含有量は特に制限されない。

【0053】

A. 第一の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第一の方法は、(1) 第一のポリオレフィン組成物と成膜用溶剤とを混合（例えば溶融混練）して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィン組成物と第二の成膜用溶剤とを混合して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一及び第二のポリオレフィン溶液を少なくとも1つのダイより押出して（好ましくは同時に）押出し成形体を形成し、(4) 得られた押出し成形体を冷却して冷却押出し成形体、すなわちゲル状積層シートを形成し、(5) 成膜用溶剤を除去して溶剤除去ゲル状シートを形成し、(6) 溶剤除去ゲル状シートを乾燥してポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を含む。必要に応じて、工程(4)と(5)の間に延伸工程(7)及び熱溶剤処理工程(8)等を設けても良い。必要に応じて、工程(6)の後に、多層微多孔膜を延伸する工程(9)、熱処理工程(10)、電離放射による架橋処理工程(11)、及び親水化処理工程(12)を設けても良い。

10

【0054】

(1) 第一ポリオレフィン溶液の調製

上記のようなポリオレフィン系樹脂を含む第一のポリオレフィン組成物を、適当な成膜用溶剤とともに、例えばドライブレンド又は溶融混練により混合して、第一のポリオレフィン溶液を調製すれば良い。任意で、第一のポリオレフィン溶液に、酸化防止剤、微粉珪酸（孔形成剤）等のような一種以上の添加剤を添加しても良い。これらは、望ましいポリオレフィン微多孔膜の特性を低下させない範囲で使用する。

20

【0055】

第一の成膜用溶剤は室温で液体であるのが好ましい。液体溶剤を用いることにより比較的高倍率の延伸が可能となる。いかなる理論又はモデルにも拘束されることは望まないが、液体溶剤の使用により、比較的高い延伸倍率でのゲル状シートの延伸を可能にする第一のポリオレフィン溶液が得られると考えられる。一実施態様において、第一の成膜用溶剤としては、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の室温では液状のフタル酸エステルが挙げられる。一実施態様において、液体溶剤の含有量が安定なゲル状積層シートを得るためには、単独で又は他の溶剤と組合せて、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いることができる。任意で、溶融混練状態ではポリエチレンと混和するが室温では固体の溶剤を、単独で又は液体溶剤と組合せて使用しても良い。このような固体溶剤として、ステアリルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等が挙げられる。限定的ではないが、溶液が液体溶剤を含まないと、ゲル状シート又は得られる膜を均一に延伸するのが困難であることがある。

30

【0056】

液体溶剤の粘度は限定的なパラメータではない。例えば、液体溶剤の粘度は25 で測定したときに約30 cSt～約500 cSt、又は約30 cSt～約200 cStで良い。限定的なパラメータではないが、25 における粘度が約30 cSt未満では、ポリオレフィン溶液の発泡を避けるのが困難なことがあり、これは混練を困難にする恐れがある。一方約500 cSt超では、ポリオレフィン多層微多孔膜から液体溶剤を除去するのが困難なことがある。

40

【0057】

一実施態様において、第一のポリオレフィン組成物を調製するのに使用した樹脂等は、例えば二軸押出機又はミキサー中で溶融混練する。第一のポリオレフィン組成物を調製するために、例えば、二軸押出機のような公知の押出機（又はミキサー又はミキサー・押出機）を樹脂等の混合に使用することができる。成膜用溶剤は、ポリオレフィン組成物（又はポリオレフィン組成物の調製に用いた樹脂）に、プロセスの任意の時点において添加して良い。例えば、第一のポリオレフィン組成物及び第一のプロセス溶剤を溶融混練する実施態様において、(i) 溶融混練前、(ii) 第一のポリオレフィン組成物の溶融混練の途中

50

、又は(iii) 溶融混練後のいずれかにおいて、例えば第二の押出機中、又はポリオレフィン組成物の溶融混練に使用した押出機ゾーンの下流に位置する押出機ゾーン中において、溶融混練したポリオレフィン組成物又は部分的に溶融混練したポリオレフィン組成物にプロセス溶剤を添加することにより、溶剤をポリオレフィン組成物（又はその各構成要素）に添加することができる。

【0058】

溶融混練する場合、溶融混練温度は限定的ではない。例えば、第一のポリオレフィン溶液の溶融混練温度は、例えば第一のポリエチレン系樹脂の融点 T_m より約10 高い温度 $\sim T_m$ より約120 高い温度の範囲とすることができる。簡略化のために、この範囲を $T_m + 10 \sim T_m + 120$ と表す。一実施態様において、ポリエチレン系樹脂が約130 \sim 約140 の融点を有する場合、溶融混練温度は約140 \sim 約250 の範囲又は約170 \sim 約240 の範囲で良い。

10

【0059】

二軸押出機のような押出機を溶融混練に用いる場合、スクリュのパラメータは限定的ではない。例えばスクリュは、二軸押出機のスクリュの長さ(L)と直径(D)の比(L/D)で特徴付けられる。L/Dは、例えば約20 \sim 約100の範囲、又は約35 \sim 約70の範囲で良い。このパラメータは限定的ではないが、L/Dを約20未満にすると、溶融混練が困難になることがある。L/Dを約100超にすると、二軸押出機中のポリオレフィン溶液の過剰な滞留時間（これは望ましくない分子量の低下をもたらす可能性がある）を避けるために、より速い押出速度を要する可能性がある。限定的なパラメータではないが、二軸押出機のシリンダ（又はボア）は、例えば約40 \sim 約100 mmの範囲の内径を有して良い。

20

【0060】

第一のポリオレフィン溶液中の第一のポリオレフィン組成物の含有量は制限されない。一実施態様において、ポリオレフィン溶液の重量基準で、第一のポリオレフィン溶液中の第一のポリオレフィン組成物の含有量は約1重量% \sim 約75重量%の範囲でよく、例えば約20重量% \sim 約70重量%の範囲でも良い。第一のポリオレフィン溶液中の第一のポリオレフィン組成物の含有量は制限されないが、その含有量が約1重量%未満では、許容できる効率的な速度でのポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難であることがある。さらに、その含有量が約1重量%未満では、押し出し中におけるダイ出口でのスウェルやネックインを防止するのが困難なことがあり、そのためゲル状積層シートを成形し支持するのが困難なことがある。一方約75重量%を超えると、ゲル状積層シートの成形が困難になることがある。

30

【0061】

(2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

第二のポリオレフィン溶液は、第一のポリオレフィン溶液と同じ方法で調製することができる。例えば、第二のポリオレフィン溶液は、第二のポリオレフィン組成物と第二の成膜用溶剤とを溶融混練することにより、調製することができる。第二の成膜用溶剤は、第一の成膜用溶剤と同じ溶剤群から選択することができる。第二の成膜用溶剤は、第一の成膜用溶剤とは独立的に選択することができるが、第二の成膜用溶剤は第一の成膜用溶剤と同じでもよく、第一のポリオレフィン溶液に用いる第一の成膜用溶剤と同じ相対濃度で使用することができる。

40

【0062】

第二のポリオレフィン組成物は、一般的に第一のポリオレフィン組成物とは独立的に選択する。第二のポリオレフィン組成物は、第一のポリオレフィン組成物と同じ樹脂群（例えば同じポリエチレン系樹脂及び同じポリプロピレン系樹脂）を含む第二のポリエチレン系樹脂を含む。第一及び第二の微多孔層材料は、一般的に同じ組成を有さないので、第二のポリエチレン系樹脂の相対含有量、及び第二のポリオレフィン組成物に用いる第二のポリプロピレン系樹脂は、第一のポリエチレン系樹脂の相対含有量、及び第一のポリオレフィン組成物に用いる第一のポリプロピレン系樹脂とは、一般的に異なっている。

【0063】

50

限定的なパラメータではないが、第二のポリオレフィン溶液を調製するための溶融混練条件は、第二のポリオレフィン溶液の溶融混練温度が、第二のポリエチレン系樹脂のほぼ融点 $Tm_2 + 10 \sim Tm_2 + 120$ で良い点において、第一のポリオレフィン溶液を調製する場合の条件とは異なる。

【0064】

(3) 押出

一実施態様において、第一のポリオレフィン溶液を第一の押出機から第一のダイに導き、第二のポリオレフィン溶液を第二の押出機から第二のダイに導く。シート状（すなわち、厚さ方向より平面方向に顕著に大きい形体）の積層押出し成形体を第一及び第二のダイから押し出せばよい。任意で、第一及び第二のポリオレフィン溶液を、第一及び第二のダイから共に押し出して、第一のポリオレフィン溶液から形成した第一の押出し成形体層の平らな表面と、第二のポリオレフィン溶液から形成した第二の押出し成形体層の平らな表面とを接触させてもよい。押出し成形体の平らな表面は、押出し成形体の機械方向（MD）の第一のベクトル及び横方向（TD）の第二のベクトルにより定義される。

【0065】

一実施態様において、例えば第一のダイ及び第二のダイが、第一のポリオレフィン溶液を含むダイアッセンブリの領域と、第二のポリオレフィン溶液を含むダイアッセンブリの第二の領域との間に共通のパーティションを共有する構成を有する、第一及び第二のダイからなるダイアッセンブリを用いる。

【0066】

別の実施態様において、第一及び第二のポリオレフィン溶液を導く各押出機に接続された複数のダイを用いる。例えば、一実施態様において、第一のポリオレフィン溶液を含む第一の押出機が第一のダイ及び第三のダイに接続されており、第二のポリオレフィン溶液を含む第二の押出機が第二のダイに接続されている。この実施態様において、得られる積層押出し成形体は、第一、第二及び第三のダイから（例えば同時に）共押し出しされ、第一のポリオレフィン溶液から調製された両表面層を構成する第一及び第三の層（例えば上層及び底層）と、第二のポリオレフィン溶液から形成され、両表面層の間に配置され、両表面層に平面接触する中間又は内部の層を構成する第二の層とを有する三層押出し成形体として形成される。

【0067】

さらに別の実施態様において、同じダイアッセンブリを用いて異なるポリオレフィン溶液を押し出してもよく、すなわち、第二のポリオレフィン溶液を含む第二の押出機を第一のダイ及び第三のダイに接続し、第一のポリオレフィン溶液を含む第一の押出機を第二のダイに接続してもよい。

【0068】

いずれの実施態様においても、ダイからの押し出しは、公知のダイ押し出し装置を用いて行うことができる。例えば、押し出しは、フラットダイ又はインフレーションダイを用いて行うことができる。ゲル状積層シートの共押し出しに有効な実施態様として、第一及び第二のポリオレフィン溶液を多層用ダイの別々のマニホールドに供給してダイリップ入口で層状に積層する多数マニホールド押し出し法を用いることができる。別の実施態様において、第一及び第二のポリオレフィン溶液を予め層状の流れにしてダイに供給するブロック法を用いても良い。多数マニホールド法及びブロック法自体は、ポリオレフィンフィルムの製造業者に知られており（例えば特開平06-122142号及び特開平06-106599号に開示されている）、公知であるので、その詳細な説明は省略する。

【0069】

ダイは限定されず、例えば公知の多層シート形成用のフラットダイ又はインフレーションダイを用いることができる。ダイのギャップは限定的ではない。多層シート形成用フラットダイの場合、ダイのギャップは約0.1 mm～約5 mmでよい。ダイ温度及び押出速度もまた非限定的パラメータである。例えば、押し出し中にダイを約140 ～約250 の範囲の温度に加熱すればよい。押し出し速度は、例えば約0.2 m/分～約15 m/分の範囲である。

積層押出し成形体の各層の厚さは、独立的に選択することができる。例えば、ゲル状シートは、積層押出し成形体の中間層の厚さに比較して比較的厚い表面層（又は外皮層）を有してよい。

【0070】

二層及び三層の押出し成形体を調製する態様について押し出し方法を説明したが、押し出し工程はこれに限定されない。例えば、複数のダイ及び／又はダイアッセンブリーを用い、四層以上を有する積層押出し成形体を、上記実施態様の押し出し方法に従って調製することができる。この積層押出し成形体の各表面層又は中間層は、第一のポリオレフィン溶液及び／又は第二のポリオレフィン溶液を用いて形成することができる。

【0071】

(4) ゲル状積層シートの形成

得られた積層押出し成形体を、例えば冷却することによりゲル状積層シートを形成することができる。冷却速度及び冷却温度は特に制限されない。例えば、積層押出し成形体がほぼゲル化温度（又はゲル化温度以下）に到達するまで約50 /分以上の冷却速度で冷却すれば良い。一実施態様において、押出し成形体を約25 /分以下まで冷却してゲル状積層シートを形成する。いかなる理論又はモデルにも拘束されることは望まないが、積層押出し成形体の冷却により、成膜用溶剤によって分離された第一及び第二のポリオレフィン溶液領域からなるポリオレフィンミクロ相が形成されると考えられる。一般に冷却速度が遅いと（例えば50 /分未満）得られる冷却押出し成形体の高次構造が粗くなり、それを形成する擬似細胞単位も大きくなると考えられる。一方比較的冷却速度が速いと（例えば80 /分）密な細胞単位となる。限定的なパラメータではないが、冷却速度が50 /分未満では、おそらく膜の結晶化度の上昇により、ゲル状積層シートの延伸が困難になることがある。冷却方法は限定的ではない。例えば、公知のシート冷却方法を用いることができる。一実施態様において、冷却方法として、例えば冷風、冷却水等の冷却媒体に積層押出し成形体を直接接触させる方法が挙げられる。また、冷媒で冷却したロールに押出し成形体を接触させる方法等を用いることもできる。

【0072】

(5) 第一及び第二の成膜用溶剤の除去

一実施態様において、溶剤を除去したゲル状シートを形成するために、ゲル状積層シートから第一及び第二の成膜用溶剤の少なくとも一部を除去（置換）する。第一及び第二の成膜用溶剤を除去（洗浄又は置換）するために、置換用溶媒（又は洗浄用溶媒ともよぶ）を用いても良い。いかなる理論又はモデルにも拘束されることは望まないが、第一及び第二のポリオレフィン溶液（すなわち、第一及び第二のポリオレフィン）から形成したゲル状積層シート中に生成したポリオレフィン相は、成膜用溶剤相から分離されているので、成膜用溶剤を除去すると、微細な三次元網目構造を形成するフィブリルからなり、三次元的に不規則に連通する孔を有する多孔質の膜が得られると考えられる。第一及び／又は第二の成膜用溶剤を溶解又は置換することができる限り、洗浄溶媒は制限されない。適した洗浄溶媒として、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、三フッ化エタン、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等の鎖状フルオロカーボン、 $C_5H_3F_7$ 等の環状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等のハイドロフルオロエーテル、 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等のパーフルオロエーテル等の易揮発性溶媒の少なくとも一種が挙げられる。

【0073】

成膜用溶剤の除去方法は制限されず、公知の溶剤除去方法を含めて、溶剤の大部分を除去することができる限りいずれの方法でも用いることができる。例えば、ゲル状積層シートは、洗浄溶媒に浸漬する方法、洗浄溶媒をシャワーする方法、又はこれらの組合せにより洗浄することができる。洗浄溶媒の使用量は限定的ではないが、一般的に成膜用溶剤の除去に用いる方法に依存する。例えば、洗浄溶媒は、ゲル状シートの重量を基準として、約300～約30,000重量部使用することができる。成膜用溶剤の除去量は特に制限されない

10

20

30

40

50

が、ゲル状シートから大部分の第一及び第二の成膜用溶剤を除去すると、一般的に一層高クオリティ（高多孔質度）の膜が得られる。一実施態様において、ゲル状積層シート中に残留する成膜用溶剤の量が、ゲル状シートの重量を基準として、1重量%未満になるまで、ゲル状シートから成膜用溶剤を（例えば洗浄により）除去する。

【0074】

(6) 乾燥

一実施態様において、成膜用溶剤の少なくとも一部を除去することにより得られた溶剤除去ゲル状積層シートは、洗浄溶剤を除去するために乾燥する。加熱乾燥法又は風乾法のような公知の方法を含む、洗浄溶媒を除去可能ないずれの方法でも用いることができる。ゲル状シートの乾燥温度は限定的ではない。例えば、乾燥温度は上記結晶分散温度 T_{cd} 以下でよい。 T_{cd} は、第一のポリエチレン系樹脂の結晶分散温度 T_{cd1} 及び第二のポリエチレン系樹脂の結晶分散温度 T_{cd2} のうち低い方である。例えば、乾燥温度は、 T_{cd} より5以上低くても良い。第一及び第二のポリエチレン系樹脂の結晶分散温度は、ASTM D 4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値を言う。一実施態様において、第一又は第二のポリエチレン系樹脂は約90~100の結晶分散温度を有する。

【0075】

限定的ではないが、乾燥は、ポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準（乾燥重量）で、残存洗浄溶媒が約5重量%以下になるまで行えばよい。別の実施態様において、乾燥は、残存洗浄溶媒が約3重量%以下になるまで行ってもよい。乾燥が不十分であると、一般的に多層微多孔膜の空孔率が低下する。不十分な乾燥が認められた場合、乾燥温度及び/又は乾燥時間を増加すべきである。例えば、乾燥又はその他の方法により洗浄溶媒を除去すると、ポリオレフィン多層微多孔膜が得られる。

【0076】

(7) 延伸

成膜用溶剤除去工程の前（すなわち工程(5)の前）に、ゲル状積層シートを延伸して延伸ゲル状積層シートを形成する。ゲル状積層シートは第一及び第二の成膜用溶剤を含むと、比較的均一に延伸できると考えられる。ゲル状積層シートを、特に延伸の開始時又は延伸の比較的初期段階（例えば延伸完了の50%より前）で加熱すると、一層均一に延伸できると考えられる。

【0077】

延伸方法及び延伸倍率はいずれも特に制限されない。例えば延伸方法は、予め決めた倍率にゲル状積層シートを延伸可能ないかなる方法（任意での加熱を伴う）でも良い。一実施態様において、延伸はテンター延伸、ロール延伸又はインフレーション延伸（例えば空気を用いる）の少なくとも一種により行う。限定的ではないが、延伸は一軸（すなわち、機械方向又は横方向）又は二軸（機械方向及び横方向の両方）で行うことができる。一実施態様において、二軸延伸を行う。二軸延伸（二軸配向ともよぶ）の場合、同時二軸延伸、一軸及び他の軸に沿って行う逐次延伸（例えば、まず横方向、次いで機械方向に延伸する）及び多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）のいずれでも良い。一実施態様において、同時二軸延伸を用いる。

【0078】

延伸倍率は限定的ではない。一実施態様において、一軸延伸の場合、直線的な延伸の倍率は、例えば約2倍以上か、約3~約30倍で良い。一実施態様において、二軸延伸の場合、直線的な延伸の倍率は、例えばいずれの方向においても約3倍以上で良い。別の実施態様において、延伸における面積倍率は、少なくとも約9倍か、少なくとも約16倍か、少なくとも約25倍で良い。限定的なパラメータではないが、面積倍率を少なくとも約9倍とすると、比較的高い突刺強度を有するポリエチレン多層微多孔膜の製造が容易となる。面積倍率を400倍超とすると、延伸装置を操作するのが困難になることがある。

【0079】

延伸中のゲル状積層シートの温度（すなわち延伸温度）は限定的ではない。一実施態様において、延伸中のゲル状シートの温度は、ほぼ（ $T_m + 10$ ）以下でよく、任意で T_{cd} 以

上 $\sim T_m$ 未満の範囲内でもよい。ここで、 T_m は、第一のポリエチレンの融点 T_{m1} 及び第二のポリエチレンの融点 T_{m2} のうちの低い方である。限定的なパラメータではないが、延伸温度が融点 $T_m + 10$ をほぼ超えると、第一又は第二のポリエチレンの少なくとも一方が溶融し、延伸によるゲル状積層シート中のポリオレフィン分子鎖の配向ができない。一方結晶分散温度がほぼ T_{cd} 未満では、第一又は第二のポリエチレンの少なくとも一方の軟化が不十分で、ゲル状積層シートが延伸により破膜しやすく、所望の倍率の延伸ができない。一実施態様において、延伸温度を約90 \sim 約140、又は約100 \sim 約130にする。

【0080】

いかなる理論又はモデルにも拘束されることは望まないが、以上のような延伸によりポリエチレン結晶ラメラ間の開裂が起こり、ポリエチレン相が微細化し、多数のフィブリルが形成されると考えられる。フィブリルは三次元的な網目構造を形成する（三次元的に不規則に連結した網目構造）。その結果、延伸により、比較的大きな細孔径を有し、比較的高い機械的強度を有するポリオレフィン多層微多孔膜を容易に製造できる。このような多層微多孔膜は、電池用セパレータ用途に特に適していると考えられる。

【0081】

任意で、延伸は、厚さ方向（すなわち、多層微多孔膜の表面にほぼ直角な方向）に温度分布が存在する条件で行っても良い。この場合、機械的強度が改善されたポリオレフィン多層微多孔膜の製造が容易となる。その方法の詳細は日本国特許第3347854号に記載されている。

【0082】

(8) 熱溶剤処理

必須ではないが、工程(4)及び(5)の間において、ゲル状積層シートを熱溶剤に接触させる処理を施しても良い。熱溶剤処理により、比較的厚い葉脈状構造を有するフィブリル（ゲル状積層シートの延伸により形成される）が得られると考えられる。この構造により、そのため細孔径が大きく、強度及び透過性に優れた多層微多孔膜が得られると考えられる。ここで「葉脈状」とは、フィブリルが太い幹の繊維とその外方に連なる細い繊維とからなり、細い繊維が複雑な網状構造を形成している状態をいう。熱溶剤処理方法の詳細はWO 2000 / 20493に記載されている。

【0083】

(9) 多層微多孔膜の延伸（ドライ延伸）

一実施態様において、工程(6)で得られた乾燥後の多層微多孔膜を、少なくとも一軸方向に延伸しても良い。延伸方法の選択は限定的ではなく、例えばテンター法等の公知の延伸方法を用いることができる。限定的ではないが、膜を延伸中に加熱してもよい。限定的ではないが、延伸は一軸延伸又は二軸延伸でよい。二軸延伸の場合、延伸は両軸方向に同時に行うか、ポリオレフィン多層微多孔膜を、例えばまず機械方向に延伸し、次いで横方向に延伸する逐次延伸を行えばよい。一実施態様において、同時二軸延伸を行う。工程(7)でゲル状積層シートを延伸した場合、工程(9)の乾燥後のポリオレフィン多層微多孔膜の延伸をドライ延伸、再延伸又はドライ配向とよぶ。

【0084】

乾燥後の多層微多孔膜の延伸中の温度（ドライ延伸温度）は限定的ではない。一実施態様において、ドライ延伸温度はほぼ融点 T_m 以下、例えばほぼ結晶分散温度 T_{cd} \sim ほぼ融点 T_m の範囲である。ドライ延伸温度を T_m 超とすると、比較的高い耐圧縮性及び比較的均一な透過性（特に乾燥後のポリオレフィン多層微多孔膜を横方向に延伸した場合の横方向における透過性の均一性）を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造が困難となることがある。一方延伸温度が T_{cd} 未満では、第一及び第二のポリオレフィンの十分な軟化が困難であることがあるので、延伸において破膜しやすく、均一に延伸できないことがある。一実施態様において、ドライ延伸温度は、約90 \sim 約135、又は約95 \sim 約130の範囲である。

【0085】

ドライ延伸を行う場合、延伸倍率は限定されない。多層微多孔膜の延伸倍率は、少なく

とも一方向に約1.1倍～約1.8倍の範囲でよい。このように一軸延伸を行う場合、膜を長手方向又は横方向のいずれに延伸するかによって、延伸倍率は長手方向（すなわち機械方向）又は横方向において約1.1倍～約1.8倍の範囲内で選択すればよい。一軸延伸はまた、長手方向軸及び横方向軸と異なる方向軸に沿って行ってもよい。

【0086】

一実施態様において、両延伸軸に沿って（例えば長手方向及び横方向の両方に沿って）約1.1倍～約1.8倍の倍率で、二軸延伸を行う（すなわち二平面方向に沿った延伸）。長手方向の延伸倍率は横方向の延伸倍率と同じである必要はない。換言すると、二軸延伸において、延伸倍率は独立的に選択することができる。一実施態様において、ドライ延伸の延伸倍率は、両延伸方向において同じである。さらに、再延伸は通常、延伸ゲル状積層シートから得られた長尺シート状の多層微多孔膜に対して行うので、再延伸におけるMD及びTDの方向は、ゲル状積層シートの延伸におけるMD及びTDの方向と同じである。これは他の製造方法においても同じである。

【0087】

(10) 熱処理

一実施態様において、工程(6)の後、乾燥後の多層微多孔膜を熱処理してもよい。熱処理により、乾燥後の多層微多孔膜中のポリオレフィンの結晶が安定化し、均一なラメラが形成され则认为られる。一実施態様において、熱固定処理及び/又は熱緩和処理を用いる。熱固定処理の場合、テンター法及び/又はロール法のような公知の方法を用いて行うことができる。限定的ではないが、熱固定処理中の多層微多孔膜の温度（すなわち、熱固定処理温度）は T_{cd} ～ほぼ T_m の範囲でよい。一実施態様において、熱固定処理温度は、多層微多孔膜のほぼドライ延伸温度 ± 5 の範囲内、又は多層微多孔膜のほぼドライ延伸温度 ± 3 の範囲内でよい。

【0088】

熱緩和処理は、ポリオレフィン多層微多孔膜に応力をかけずに加熱する点で、熱固定処理と異なる。熱緩和処理の方法は限定されず、例えばベルトコンベアを具備する加熱炉、又はエアフローティング方式加熱炉を用いて行うことができる。また熱固定処理後テンターを緩めて、そのまま熱緩和処理を施しても良い。熱緩和処理中のポリオレフィン多層微多孔膜の温度（すなわち熱緩和処理温度）は限定的ではない。一実施態様において、熱緩和処理温度はほぼ上記融点 T_m 以下の温度、又は約60 以上～($T_m - 10$)以下の温度範囲内である。以上のような熱緩和処理により、透過性の良好な高強度のポリオレフィン多層微多孔膜が得られると认为られる。

【0089】

(11) 架橋処理

一実施態様において、工程(6)の後、ポリオレフィン多層微多孔膜に対して、例えば線、線、線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施しても良い。電子線の照射の場合、例えば約0.1～100 Mradの電子線量で良く、例えば約100～約300 kVの加速電圧で良い。架橋処理により、比較的高いメルトダウン温度を有するポリオレフィン微多孔膜を容易に製造することができると认为られる。

【0090】

(12) 親水化処理

一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜に親水化処理（すなわち、ポリオレフィン多層微多孔膜を一層親水化する処理）を施してもよい。親水化処理は、例えばモノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電等により行うことができる。一実施態様において、架橋処理後にモノマーグラフト処理を行う。

【0091】

界面活性剤を用いる場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及び両イオン系界面活性剤のいずれかを、例えば単独で又は組合せて使用できる。一実施態様において、ノニオン系界面活性剤を用いる。界面活性剤は限定されない。例えば、界面活性剤を水又はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級ア

10

20

30

40

50

ルコールに溶解してなる溶液中にポリオレフィン多層微多孔膜を浸漬するか、微多孔膜に、例えばドクターブレード法により溶液を塗布すればよい。

【 0 0 9 2 】

B. 第二の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第二の方法は、(1) 第一のポリオレフィン組成物と第一の成膜用溶剤とを混合（例えば溶融混練）して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィン組成物と第二の成膜用溶剤とを混合して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一のポリオレフィン溶液を第一のダイより押し出し、第二のポリオレフィン溶液を第二のダイより押し出し、押し出した第一及び第二のポリオレフィン溶液を積層して積層押し出し成形体を形成し、(4) 得られた積層押し出し成形体を冷却してゲル状積層シートを形成し、(5) ゲル状積層シートから少なくとも一部の成膜用溶剤を除去し、(6) 得られた溶剤除去ゲル状シートを乾燥して多層微多孔膜を形成する工程を含む。必要に応じて、工程(4)と(5)の間に延伸工程(7)、熱溶剤処理工程(8)等を設けても良い。工程(6)の後に、多層微多孔膜を延伸する工程(9)、熱処理工程(10)、電離放射による架橋処理工程(11)、親水化処理工程(12)等を設けても良い。

【 0 0 9 3 】

第二の方法の工程及び条件は、一般的に工程(3)以外第一の方法と同じであるので、工程(3)のみ説明する。

【 0 0 9 4 】

積層可能な押し出し成形体を形成することができる限り、ダイのタイプは限定されない。一実施態様において、複数のシートダイ（隣接又は接続している）を用いて押し出し成形体を形成する。第一及び第二のポリオレフィン溶液をそれぞれ含む第一及び第二の押し出し機に、第一及び第二のシートダイをそれぞれ接続する。限定的ではないが、押し出した第一及び第二のポリオレフィン溶液の温度をほぼ押し出し温度に保持した場合、積層を一般的に一層容易に行うことができる。その他の条件は、第一の方法と同じでよい。

【 0 0 9 5 】

別の実施態様において、第一及び第三のシートダイが第一のポリオレフィン溶液を含み、第二のシートダイが第二のポリオレフィン溶液を含むように、第一、第二及び第三のシートダイを第一、第二及び第三の押し出し機に接続する。この実施態様において、積層押し出し成形体は押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる両外層と、押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる一つの間層とからなる。

【 0 0 9 6 】

さらに別の実施態様において、第二のシートダイが第一のポリオレフィン溶液を含み、第一及び第三のシートダイが第二のポリオレフィン溶液を含むように、第一、第二及び第三のシートダイを第一、第二及び第三の押し出し機に接続する。この実施態様において、積層押し出し成形体は押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる両外層と、押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる一つの間層とからなる。

【 0 0 9 7 】

C. 第三の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第三の方法は、(1) 第一のポリオレフィン組成物と成膜用溶剤とを混合（例えば溶融混練）して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィン組成物と第二の成膜用溶剤とを混合して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一のポリオレフィン溶液を少なくとも一つの第一のダイより押し出して少なくとも一つの第一の押し出し成形体を形成し、(4) 第二のポリオレフィン溶液を少なくとも一つの第二のダイより押し出して少なくとも一つの第二の押し出し成形体を形成し、(5) 得られた第一及び第二の押し出し成形体を冷却して少なくとも一つの第一のゲル状シート及び少なくとも一つの第二のゲル状シートを形成し、(6) 第一及び第二のゲル状シートを積層してゲル状積層シートを形成し、(7) ゲル状積層シートから少なくとも一部の成膜用溶剤を除去して溶剤除去ゲル状シートを形成し、(8) 溶剤除去ゲル状シートを乾燥して多層微多孔膜を形成する工程を有する。必要に応じて、工程(5)と(6)の間、又は工程(6)

と(7)の間に、延伸工程(9)、熱溶剤処理工程(10)等を設けても良い。工程(8)の後に、多層微多孔膜を延伸する工程(11)、熱溶剤処理工程(12)、電離放射による架橋処理工程(13)、親水化処理工程(14)等を設けても良い。

【0098】

第三の製造方法と第二の製造方法との間の主な相違点は、積層工程及び冷却工程の順番にある。

【0099】

第二の製造方法では、冷却工程の前に、第一及び第二のポリオレフィン溶液を積層する。第三の製造方法では、積層工程の前に、第一及び第二のポリオレフィン溶液を冷却する。

10

【0100】

第三の製造方法の工程(1)、(2)、(7)及び(8)は、上記第一の方法の(1)、(2)、(5)及び(6)と同じで良い。第一のダイからの第一のポリオレフィン溶液の押し出しにおいて、第二の製造方法の工程(3)の条件は、第三の製造方法の工程(3)でも用いることができる。第二のダイからの第二のポリオレフィン溶液の押し出しにおいて、第三の製造方法の工程(4)の条件は、第二の製造方法の工程(3)と同じでよい。一実施態様において、第一又は第二のポリオレフィン溶液のいずれかを第三のダイから押し出す。このようにして、第一のポリオレフィン溶液から形成した二層と、第二のポリオレフィン溶液から形成した一層とを有する(又はこれとは逆の層構成を有する)多層積層体を形成することができる。

【0101】

第三の製造方法の工程(5)は、第一及び第二のゲル状シートを別々に形成する以外、第一の製造方法の工程(4)と同じでよい。

20

【0102】

以下第一及び第二のゲル状シートを積層する工程(6)について詳細に説明する。積層方法は特に限定されないが、熱積層法のような公知の積層方法を用いてゲル状積層シートを形成することができる。その他の適した積層法としては、例えばヒートシール法、インパルスシール法、超音波積層法等を単独で又は組合せて用いる方法が挙げられる。ヒートシール法は、例えば一對以上の加熱ロール間に複数のゲル状シートを通すことにより行うことができる。ヒートシール時の温度及び圧力は特に制限されないが、十分な熱及び圧力を十分な時間かけて、複数のゲル状シートを適切に接合して比較的均一で剥離しにくい多層微多孔膜を確実に形成する。一実施態様において、ヒートシール温度は、例えば約90～約135℃、又は約90～約115℃でよい。一実施態様において、ヒートシール圧力は約0.01～約50 MPaでよい。

30

【0103】

第一及び第二の製造方法の場合、第一及び第二のポリオレフィン溶液から形成される各々の層(すなわち第一及び第二の微多孔層材料からなる各々の層)の厚さは、第一及び第二のゲル状シートの厚さの調節、及び延伸を行う場合の延伸量(延伸倍率及びドライ延伸倍率)により調節することができる。任意で、多段の加熱ロール間にゲル状シートを通すことにより、積層しながら延伸しても良い。

【0104】

一実施態様において、第三の製造方法では、少なくとも三層を有するポリオレフィンゲル状積層シートを形成する。例えば、押し出した二つの第一のポリオレフィン溶液及び押し出した一つの第二のポリオレフィン溶液を冷却して複数のゲル状シートを形成し、押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる両外層と、押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる中間層とが積層されたゲル状積層シートを形成することができる。別の実施態様において、押し出した二つの第二のポリオレフィン溶液及び押し出した一つの第一のポリオレフィン溶液を冷却して複数のゲル状シートを形成し、押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる両外層と、押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる中間層とが積層されたゲル状積層シートを形成することができる。

40

【0105】

50

延伸工程(9)及び熱溶剤処理工程(10)は、第一及び/又は第二のゲル状シートに施す以外第一の方法の延伸工程(7)及び熱溶剤処理工程(8)と同じで良い。第一及び第二のゲル状シートの延伸温度は限定されない。第一のゲル状シートの延伸温度は、例えば $T_{m1} + 10$ 以下、又は任意でほぼ T_{cd1} 以上～ほぼ T_{m1} 未満でよい。第二のゲル状シートの延伸温度は、例えば $T_{m2} + 10$ 以下、又は任意でほぼ T_{cd2} 以上～ほぼ T_{m2} 未満でよい。

【0106】

D. 第四の製造方法

ポリオレフィン多層微多孔膜を製造する第四の方法は、(1) 第一のポリオレフィン組成物と成膜用溶剤とを混合(例えば溶融混練)して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(2) 第二のポリオレフィン組成物と第二の成膜用溶剤とを混合して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(3) 第一のポリオレフィン溶液を少なくとも一つの第一のダイより押し出して少なくとも一つの第一の押し出し成形体を形成し、(4) 第二のポリオレフィン溶液を少なくとも一つの第二のダイより押し出して少なくとも一つの第二の押し出し成形体を形成し、(5) 得られた第一及び第二の押し出し成形体を冷却して少なくとも一つの第一のゲル状シート及び少なくとも一つの第二のゲル状シートを形成し、(6) 第一及び第二のゲル状シートから少なくとも一部の第一及び第二の成膜用溶剤を除去して第一及び第二の溶剤除去ゲル状シートを形成し、(7) 第一及び第二の溶剤除去ゲル状シートを乾燥して少なくとも一つの第一のポリオレフィン膜及び少なくとも一つの第二のポリオレフィン膜を形成し、(8) 得られた第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を積層して多層微多孔膜を形成する工程を有する。

【0107】

必要に応じて、工程(5)と(6)の間に、延伸工程(9)、熱溶剤処理工程(10)等を設けても良い。工程(7)と(8)の間に、延伸工程(11)、熱処理工程(12)等を設けても良い。必要に応じて、工程(8)の後に、多層微多孔膜を延伸する工程(13)、熱処理工程(14)、電離放射による架橋処理工程(15)、親水化処理工程(16)等を設けても良い。

【0108】

第四の製造方法の工程(1)及び(2)は、第一の方法の工程(1)及び(2)と同じ条件で行うことができる。第四の製造方法の工程(3)、(4)及び(5)は、第三の製造方法の工程(3)、(4)及び(5)と同じ条件で行うことができる。第四の製造方法の工程(6)は第一及び第二のゲル状シートから成膜用溶剤を除去する以外第一の方法の工程(5)と同じ条件で行うことができる。第四の製造方法の工程(7)は、第四の製造方法では第一及び第二の溶剤除去ゲル状シートを個別に乾燥する以外第一の方法の工程(6)と同じ条件で行うことができる。第四の製造方法の工程(8)は、第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を積層する以外第三の方法の工程(6)と同じ条件で行うことができる。第四の製造方法の延伸工程(9)及び熱溶剤処理工程(10)は第三の方法の工程(9)及び(10)と同じ条件で行うことができる。第四の製造方法の延伸工程(11)及び熱処理工程(12)は、第四の製造方法では第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を延伸及び/又は熱処理する以外第一の方法の工程(9)及び(10)と同じ条件で行うことができる。

【0109】

一実施態様において、第四の製造方法の工程(11)において、第一のポリオレフィン微多孔膜の延伸温度はほぼ T_{m1} 以下、又は任意でほぼ T_{cd1} ～ほぼ T_{m1} でよく、第二のポリオレフィン微多孔膜の延伸温度はほぼ T_{m2} 以下、又は任意でほぼ T_{cd2} ～ほぼ T_{m2} でよい。

【0110】

一実施態様において、第四の製造方法の熱処理工程(12)は、熱固定処理及び/又は熱緩和処理でよい。例えば、第四の製造方法の熱処理工程(12)において、第一のポリオレフィン微多孔膜の熱固定温度はほぼ T_{cd1} ～ほぼ T_{m1} 、ほぼドライ延伸温度 ± 5 、又は任意でほぼドライ延伸温度 ± 3 である。一実施態様において、第四の製造方法の熱処理工程(12)において、第二のポリオレフィン微多孔膜の熱固定温度はほぼ T_{cd2} ～ほぼ T_{m2} 、ほぼドライ延伸温度 ± 5 、又は任意でほぼドライ延伸温度 ± 3 である。熱固定処理を行う場合、例えばテンター法又はロール法により行うことができる。

【 0 1 1 1 】

一実施態様において、第四の製造方法の熱処理工程(12)において、第一の微多孔膜の熱緩和処理温度はほぼ T_{m1} 以下、又は任意で約60 ～ ほぼ($T_{m1} - 10$) でよい。一実施態様において、第四の製造方法の熱処理工程(12)において、第二の微多孔膜の熱緩和処理温度はほぼ T_{m2} 以下、又は任意で約60 ～ ほぼ($T_{m2} - 10$) でよい。

【 0 1 1 2 】

第四の製造方法の多層微多孔膜を延伸する工程(13)、熱処理工程(14)、電離放射による架橋処理工程(15)、及び親水化処理工程(16)の各条件は、第一の製造方法の工程(9)、(10)、(11)及び(12)の各条件と同じでよい。

【 0 1 1 3 】

【4】 ポリオレフィン多層微多孔膜の物性

一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は、約3 μm ～約200 μm の範囲、又は約5 μm ～約50 μm の範囲の厚さを有する。ポリオレフィン多層微多孔膜は、以下の特性のうちの一つ以上を任意で有しても良い。

【 0 1 1 4 】

A. 約25～約80%の空孔率

空孔率が25%未満では、ポリオレフィン多層微多孔膜は、電池用セパレータとして用いた場合に望ましい透気度を一般的に有さない。一方80%を超えると、電池用セパレータとして用いた場合に望ましい強度が不十分となり、電極が短絡する危険が大きくなる。

【 0 1 1 5 】

B. 約20～約400秒/100 cm^3 の透気度(膜厚20 μm に換算)

JIS P8117に準拠して測定したポリオレフィン多層微多孔膜の透気度(空気透過度)が約20～約400秒/100 cm^3 であると、望ましい電池容量及びサイクル特性を有する電池を容易に製造することができる。透気度が約20秒/100 cm^3 未満では、特に電池内部の温度上昇時に望ましいシャットダウン特性を有する電池の製造が困難であることがある。膜厚 T_1 の多層微多孔膜に対してJIS P8117に準拠して測定した透気度 P_1 を、 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ の式により、膜厚を20 μm としたときの透気度 P_2 に換算すればよい。

【 0 1 1 6 】

C. 約2,000 mN以上の突刺強度(膜厚20 μm に換算)

多層微多孔膜の突刺強度(膜厚20 μm に換算)は、先端が球面(曲率半径 $R: 0.5 \text{ mm}$)の直径1 mmの針を2 mm/秒の速度で多層微多孔膜に突刺したときの最大荷重である。ポリオレフィン多層微多孔膜の突刺強度が2,000 mN/20 μm 未満では、望ましい機械的な完全性、耐久力及び頑丈さを有する電池の製造が困難である。

【 0 1 1 7 】

D. 約49,000 kPa以上の引張破断強度

ASTM D882により測定したポリオレフィン多層微多孔膜の引張破断強度が長手方向(MD)及び横手方向(TD)のいずれにおいても49,000 kPa以上であると、望ましい機械的強度を有する電池の製造が容易である。ポリオレフィン多層微多孔膜の引張破断強度は好ましくは80,000 kPa以上である。

【 0 1 1 8 】

E. 約100%以上の引張破断伸度

ASTM D882により測定したポリオレフィン多層微多孔膜の引張破断伸度が長手方向(MD)及び横手方向(TD)のいずれにおいても100%以上であると、望ましい機械的な完全性、耐久力及び頑丈さを有する電池の製造が容易である。

【 0 1 1 9 】

F. 約12%以下の熱収縮率

ポリオレフィン多層微多孔膜を約105℃に8時間保持したときの熱収縮率が長手方向及び横手方向ともに12%を超えると、電池の発熱によりセパレータが収縮したときに内部短絡を生じない電池の製造が困難である。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

G. 約15%以下の膜厚変動率

ポリオレフィン多層微多孔膜の膜厚変動率が約15%を超えると、内部短絡に対して望ましい防止性を有する電池の製造が困難であることがある。ポリオレフィン多層微多孔膜の膜厚変動率は、TD方向に30 cmの長さにならって5 mm間隔で接触厚さ計により微多孔膜の厚さを測定し、(最大厚さ - 最小厚さ) / 平均厚さにより求めることができる。

【0121】

H. 約140 以下のシャットダウン温度

ポリオレフィン多層微多孔膜のシャットダウン温度が140 を超えると、電池が過熱したときに、望ましい遮断応答性を有する電池用セパレータの製造が困難であることがある。シャットダウン温度の一測定方法は、長手方向及び横方向にそれぞれ3 mm及び10 mmの試験片について、長手方向に2 gの荷重を掛けながら、5 / 分の速度で室温から昇温し、ポリオレフィン多層微多孔膜の融点付近で観測された変曲点の温度を求める工程を有する。

【0122】

I. 約150 以上のメルトダウン温度

一実施態様において、メルトダウン温度は約150 ~ 約190 である。メルトダウン温度の一測定方法は、長手方向及び横方向にそれぞれ3 mm及び10 mmのポリオレフィン多層微多孔膜の試験片について、長手方向に2 gの荷重を掛けながら、5 / 分の速度で室温から昇温し、破膜した温度として求める工程を有する。

【0123】

J. 約10秒以下のシャットダウン速度

ポリオレフィン多層微多孔膜のシャットダウン速度(135)が10秒を超えると、過熱したときに、望ましい遮断応答性を有する電池の製造が困難である。シャットダウン速度の一測定方法は、複数のポリオレフィン多層微多孔膜を、135 に温調したプレート上に同時に面接触するように固定して透気度を測定し、透気度が100,000秒 / 100 cm³ (膜厚20 μmに換算) に達するのに要した時間(秒)をシャットダウン速度とする工程を有する。

【0124】

K. 70%以上の電池容量回復率(リチウム二次電池の容量特性)

多層微多孔膜をリチウムイオン二次電池に組み込んだ場合の80 / 30日間保存後の電池容量回復率(保存後の電池容量 / 初期電池容量) × 100 (%) は70%以上であることが望ましい。電池容量回復率は75%以上が好ましい。

【0125】

[5] 電池用セパレータ

一実施態様において、上記ポリオレフィン多層微多孔膜からなる電池用セパレータは、約3 ~ 約200 μmの範囲、又は約5 ~ 約50 μmの範囲の膜厚を有する。例えば、選択した電解液によるが、セパレータの膨潤により、膜厚は200 μmを超えることがある。

【0126】

[6] 電池

一実施態様において、ポリオレフィン多層微多孔膜は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル - 水素二次電池、ニッケル - カドミウム二次電池、ニッケル - 亜鉛二次電池、銀 - 亜鉛二次電池等の一次及び二次の電池用のセパレータとして用いることができ、特にリチウムイオン二次電池用セパレータとして用いることができる。以下リチウムイオン二次電池を説明する。

【0127】

リチウム二次電池は、正極、負極、及びこれらの間に配置したセパレータを有する。セパレータは、一般的に電解液(電解質)を含有している。電極の構造は特に限定されず、公知の構造であって良い。例えば、円盤状の正極及び負極が対向するように配設された電極構造(コイン型)、平板状の正極及び負極が交互に積層され、これらの間に少なくとも一枚のセパレータが配置された電極構造(積層型)、帯状の正極及び負極が重ねられて巻回された電極構造(巻回型)等に行うことができる。

【0128】

正極は、一般的に集電体と、その表面に形成され、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む層とを有する。正極活物質としては、例えば遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物（リチウム複合酸化物）、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられ、遷移金属としては、V、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。一実施態様において、リチウム複合酸化物としては、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、 $-\text{NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物等が挙げられる。負極は、一般的に集電体と、その表面に形成され、負極活物質を含む層とを有する。負極活物質としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック等の炭素質材料が挙げられる。

10

【0129】

電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解することにより得られる。有機溶媒及び/又はリチウム塩は限定されず、公知のものを用いることができる。リチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。有機溶媒としては、高沸点（電池のシャットダウン温度に比較して）及び高誘電率の有機溶媒が挙げられる。適した有機溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。またテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びこれらの混合物を含む同類等の低沸点及び低粘度の有機溶媒が挙げられる。高誘電率の有機溶媒は一般的に粘度が高く、その逆もまた同様であるので、高粘度及び低粘度の溶媒の混合物を用いても良い。

20

【0130】

電池を組み立てる際、一般的にセパレータに電解液を含浸させる。これによりセパレータ（多層微多孔膜）にイオン透過性を付与することができる。含浸方法は限定されず、公知の含浸方法を用いることができる。例えば、含浸処理は多層微多孔膜を常温で電解液に浸漬することにより行うことができる。

【0131】

電池の組み立て方法は限定されず、公知の電池の組み立て方法を用いることができる。例えば、円筒型電池を組み立てる場合、正極シート、多層微多孔膜からなるセパレータ、及び負極シートをこの順に積層し、巻回する。巻回体の短絡を防止するために、第二のセパレータが必要であることがある。得られた巻回体を電池缶に挿入し、電解液を含浸させ、次いで安全弁を備えた正極端子を兼ねる電池蓋をガスケットを介してかしめる。

30

【0132】

[7] 実施例

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0133】

実施例 1

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

40

重量平均分子量（ M_w ）が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）5重量%、 M_w が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）90重量%、及び M_w が 5.3×10^5 のプロピレン単独重合体（PP）5重量%からなる第一のポリオレフィン99.8重量部に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.2重量部をドライブレンドした。UHMWPE及びHDPEからなるポリエチレン混合物の融点は135 であり、結晶分散温度は100 であった。

【0134】

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

・測定装置：Waters Corporation製GPC-150C

50

- ・ カラム：昭和電工株式会社製Shodex UT806M
- ・ カラム温度：135
- ・ 溶媒（移動相）：o-ジクロルベンゼン
- ・ 溶媒流速：1.0 ml / 分
- ・ 試料濃度：0.1 質量 %（溶解条件：135 / 1 h）
- ・ インジェクション量：500 μ l
- ・ 検出器：Waters Corporation製ディファレンシャルリフラクトメーター
- ・ 検量線：単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた検量線から、所定の換算定数を用いて作成した。

【 0 1 3 5 】

10

得られた混合物30重量部を強混練タイプの二軸押出機（内径58 mm、L/D=52.5）に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン [50 cst (40)] 70重量部を供給し、230 及び250 rpmの条件で溶融混練して、第一のポリオレフィン溶液を調製した。

【 0 1 3 6 】

(2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

HDPE（融点：135 、結晶分散温度：100 ）70重量 % 及びPP30重量 % からなる樹脂成分99.8重量部と、上記酸化防止剤0.2重量部とのドライブレンドを用い、樹脂濃度を35重量 % とした以外上記と同様にして、第二のポリオレフィン溶液を調製した。

【 0 1 3 7 】

20

(3) 成膜

第一及び第二のポリオレフィン溶液を、各々の二軸押出機から三層用Tダイに供給し、第一のポリオレフィン溶液 / 第二のポリオレフィン溶液 / 第一のポリオレフィン溶液の押し出し成形体（積層体ともよぶ。層厚比：35 / 30 / 35）となるように押し出した。押し出した成形体を、0 に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状三層シートを形成した。このゲル状三層シートを、テンター延伸機により115 で機械方向（長手方向）及び横手方向ともに5倍に同時二軸延伸した。延伸ゲル状三層シートを20 cm x 20 cmのアルミニウム枠板に固定し、25 に温調した塩化メチレン浴中に浸漬し、100 rpmで3分間揺動しながら流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定し、125 で10分間熱緩和処理することによりポリオレフィン三層微多孔膜を作製した（ポリエチレンの合計：ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で87.5重量 % ）。

30

【 0 1 3 8 】

(4) リチウムイオン二次電池の作製

(a) 正極の作製

87重量部のリチウム・コバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）、10重量部の鱗片状グラファイト、及び3重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、N-メチル-2-ピロリドンに加え、1時間攪拌して充分に混合し、ペースト状の正極活物質剤を調製した。

【 0 1 3 9 】

正極活物質剤を、アルミニウム箔からなる集電体上にドクターブレード法により塗布して均一な厚さの層を形成し、これを乾燥して正極活物質層とした。得られた積層体を 14 mmの円形に打ち抜いて集電体表面に正極活物質層が形成された正極を得た。

40

【 0 1 4 0 】

(b) 負極の作製

95重量部のメソフェーズカーボンマイクロビーズ、及び5重量部のPVDFをN-メチル-2-ピロリドンに加え、十分に混合してペースト状の負極活物質剤を調製した。負極活物質剤を、銅箔からなる集電体上にドクターブレード法により塗布し、均一な厚さの層を形成し、これを乾燥して負極活物質層とした。得られた積層体を 14 mmの円形に打ち抜いて集電体表面に負極活物質層が形成された負極を得た。

【 0 1 4 1 】

(c) 電解液の調製

50

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（EC / DEC = 30 / 70の体積比）に、 LiPF_6 を1モル／リットルとなるように添加して電解液を調製した。

【0142】

(d) 電池の組み立て

正極及び負極を減圧下、150℃で加熱し、電極中の水分及びN-メチル-2-ピロリドンをほぼ完全に除去した。乾燥した正極及び負極をそれぞれ正極ケース及び負極ケースに取り付け（溶接し）、これらの間に上記(3)で作製したポリオレフィン三層微多孔膜からなるセパレータを挟んだ。次いで電解液を注入した後、ガasketで密封してコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0143】

10

実施例2

(1) 第一のポリオレフィン微多孔膜の作製

実施例1と同様にして調製した第一のポリオレフィン溶液を二軸押出機の先端に設置されたTダイから押し出し、0℃に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、得られた第一のゲル状シートを実施例1と同様にして115℃で同時二軸延伸し、洗浄し、風乾し、熱緩和処理することにより、厚さ18.1μmの第一のポリオレフィン微多孔膜を作製した。

【0144】

(2) 第二のポリオレフィン微多孔膜の作製

実施例1と同様にして調製した第二のポリオレフィン溶液を用いた以外上記(1)と同様にして形成したゲル状シートを実施例1と同様にして115℃で同時二軸延伸し、洗浄し、風乾し、熱緩和処理することにより、厚さ15.5μmの第二のポリオレフィン微多孔膜を作製した。

20

【0145】

(3) 積層

第一及び第二のポリオレフィン微多孔膜を、第一のポリオレフィン微多孔膜／第二のポリオレフィン微多孔膜／第一のポリオレフィン微多孔膜の順に積層し（層厚比：35 / 30 / 35）、110℃に加熱した多段のロール間に通し、0.05 MPaの圧力で接合しながら、長手方向（MD）及び横手方向（TD）ともに1.6倍に延伸し、積層膜を形成した。各層の厚さは、一部の三層微多孔膜を三枚に引き剥がして得られた三枚の膜に対して、接触厚さ計を用いて30 cmの幅にわたって10 mmの長手方向間隔で測定し、平均することにより求めた。三層微多孔膜の残りは、以下の工程で熱緩和処理した。

30

【0146】

(4) 熱緩和処理

ポリオレフィン積層膜をテンターに固定し、125℃で10分間熱緩和処理することによりポリオレフィン三層微多孔膜を作製した（ポリエチレンの合計：ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で87.5重量％）。

【0147】

(5) リチウムイオン二次電池の作製

ポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0148】

実施例3

第一のポリオレフィンの組成をUHMWPE 8重量％、HDPE90重量％及びPP 2重量％とした以外実施例1と同様にして、第一のポリオレフィン溶液を調製した。また実施例1と同様にして第二のポリオレフィン溶液を調製した。第一及び第二のポリオレフィン溶液を、各々の二軸押出機から三層用Tダイに供給し、第一のポリオレフィン溶液／第二のポリオレフィン溶液／第一のポリオレフィン溶液の押出し成形体（層厚比：30 / 40 / 30）となるように押し出し、0℃に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状三層シートを形成した。このゲル状三層シートを実施例1と同様にして115℃で同時二軸延伸し、洗浄し、風乾し、熱緩和処理することによりポリオレフィン三層微多孔膜を作製した（ポリエ

50

チレンの合計：ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で86.8重量%)。このポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例1と同様に、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0149】

実施例4

第一のポリオレフィン系樹脂の組成をUHMWPE10重量%、HDPE80重量%及びPP10重量%とした以外実施例1と同様に、第一のポリオレフィン溶液を調製した。第二のポリオレフィン系樹脂の組成をHDPE80重量%及びPP20重量%とした以外実施例1と同様に、第二のポリオレフィン溶液を調製した。第一及び第二のポリオレフィン溶液を各々の二軸押出機から三層用Tダイに供給し、第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液/第一のポリオレフィン溶液の押出し成形体(層厚比:30/40/30)となるように押し出し、0 に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状三層シートを形成した。このゲル状三層シートを、実施例1と同様に115 で同時二軸延伸し、洗浄し、風乾し、熱緩和処理することによりポリオレフィン三層微多孔膜を作製した(ポリエチレンの合計:ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で86.0重量%)。このポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例1と同様に、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0150】

実施例5

実施例3と同様に調製した第一及び第二のポリオレフィン溶液を各々の二軸押出機から二層用Tダイに供給し、第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液の厚さ比が70/30となるように同時に押し出し、0 に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状二層シートを形成した。このゲル状二層シートを、実施例1と同様に115 で同時二軸延伸し、洗浄し、風乾し、熱緩和処理することによりポリオレフィン二層微多孔膜を作製した(ポリエチレンの合計:ポリオレフィン二層微多孔膜の重量基準で89.6重量%)。このポリオレフィン二層微多孔膜を用いて実施例1と同様に、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0151】

比較例1

(1) ポリオレフィン溶液の調製

UHMWPE10重量%及びHDPE90重量%からなるポリエチレン系樹脂を用いた以外実施例1と同様に、第一のポリオレフィン溶液を調製した。第一のポリオレフィン溶液にはポリプロピレンを用いなかった。

【0152】

(2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

実施例1の第二のポリオレフィン溶液と同じポリオレフィン系樹脂を含む第二のポリオレフィン溶液を調製した。

【0153】

(3) 成膜

第一及び第二のポリオレフィン溶液を、各々の二軸押出機から三層用Tダイに供給し、第一のポリオレフィン溶液/第二のポリオレフィン溶液/第一のポリオレフィン溶液の押出し成形体(層厚比:30/40/30)となるように押し出し、0 に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、第一のポリオレフィン層/第二のポリオレフィン層/第一のポリオレフィン層からなるゲル状三層シートを形成した。このゲル状三層シートを、実施例1と同様に115 で同時二軸延伸し、洗浄し、風乾し、熱緩和処理することによりポリオレフィン三層微多孔膜を作製した(ポリエチレンの合計:ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で88.0重量%)。

【0154】

(4) リチウムイオン二次電池の作製

ポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例1と同様に、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0155】

10

20

30

40

50

比較例 2

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

実施例 3 の第一のポリオレフィン溶液と同組成の比較例 2 の第一のポリオレフィン溶液を調製した。

【 0 1 5 6 】

(2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

HDPE30重量%及びPP70重量%からなるポリオレフィン樹脂組成物を用いた以外実施例 1 と同様にして、比較例 2 の第二のポリオレフィン溶液を調製した。

【 0 1 5 7 】

(3) 成膜

上記第一及び第二のポリオレフィン溶液を用いた以外比較例 1 と同様にして、第一のポリオレフィン微多孔膜 / 第二のポリオレフィン微多孔膜 / 第一のポリオレフィン微多孔膜からなるポリオレフィン三層微多孔膜を作製した (ポリエチレンの合計 : ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で70.8重量%) 。

【 0 1 5 8 】

(4) リチウムイオン二次電池の作製

ポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 5 9 】

比較例 3

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

実施例 4 の第一のポリオレフィン溶液と同組成の比較例 3 の第一のポリオレフィン溶液を調製した。

【 0 1 6 0 】

(2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

第二のポリオレフィン系樹脂の重量基準で、HDPE50重量%及びPP50重量%からなる第二のポリオレフィン系樹脂を用いた以外比較例 1 と同様にして、比較例 3 の第二のポリオレフィン溶液を調製した。

【 0 1 6 1 】

(3) 成膜

上記第一及び第二のポリオレフィン溶液を用い、層厚比を第一のポリオレフィン溶液層 / 第二のポリオレフィン溶液層 / 第一のポリオレフィン溶液層 = 10 / 80 / 10とした以外比較例 1 と同様にして、第一の微多孔層 / 第二の微多孔層 / 第一の微多孔層からなるポリオレフィン三層微多孔膜を作製した (ポリエチレンの合計 : ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で58重量%) 。

【 0 1 6 2 】

(4) リチウムイオン二次電池の作製

ポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 6 3 】

比較例 4

第二のポリオレフィン組成物の組成を、第二のポリオレフィン組成物の重量基準で、HDPE92重量%及びPP 8 重量%とした以外比較例 2 と同様にして、第一の微多孔膜 / 第二の微多孔膜 / 第一の微多孔膜からなるポリオレフィン三層微多孔膜を作製した (ポリエチレンの合計 : ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で95.6重量%) 。このポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 6 4 】

比較例 5

第一のポリオレフィンの組成を、第一のポリオレフィン系樹脂の重量基準でUHMWPE 5 重量%、HDPE70重量%及びPP25重量%とした以外比較例 1 と同様にして、第一の微多孔膜 /

10

20

30

40

50

第二の微多孔膜 / 第一の微多孔膜からなるポリオレフィン三層微多孔膜を作製した（ポリエチレンの合計：ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で73.0重量％）。このポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0165】

比較例6

(1) 第一のポリオレフィン溶液の調製

第一のポリオレフィンの重量基準で、UHMWPE 5 重量％、HDPE80重量％及びPP15重量％からなるポリオレフィン組成物を用いた以外比較例1と同様にして、第一のポリオレフィン溶液を調製した。

【0166】

(2) 第二のポリオレフィン溶液の調製

上記(1)と同組成の内層用の第二のポリオレフィン溶液を調製した。

【0167】

(3) 成膜

上記第一及び第二のポリオレフィン溶液を用いた以外比較例1と同様にして、第一のポリオレフィン微多孔膜 / 第二のポリオレフィン微多孔膜 / 第一のポリオレフィン微多孔膜からなるポリオレフィン三層微多孔膜を作製した（ポリエチレンの合計：ポリオレフィン三層微多孔膜の重量基準で85.0重量％）。

【0168】

(4) リチウムイオン二次電池の作製

ポリオレフィン三層微多孔膜を用いて実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0169】

実施例1～5及び比較例1～6で得られたポリオレフィン多層微多孔膜の物性を以下の方法により測定した。結果を表1及び2に示す。

【0170】

(1) 平均膜厚（ μm ）

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

【0171】

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

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

【0172】

(3) 空孔率（％）

公知の重量法により測定した。すなわち、同質量の多孔質膜と非多孔質膜との密度の比から求めた。

【0173】

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

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

【0174】

(5) 引張破断強度及び引張破断伸度

幅10 mmの短冊状試験片を用いてASTM D882により測定した。

【0175】

(6) 熱収縮率（％）

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

10

20

30

40

50

【 0 1 7 6 】

(7) シャットダウン温度

図1に示すように、10 mm (TD) × 3 mm (MD) の試験片TPをポリエチレン微多孔膜1から切り出した。熱機械的分析装置 (セイコーインスツル株式会社製、TMA / SS6000) を用い、上端1aをホルダ2で把持し、下端1bに2 gの重り3を取り付け、試験片TPに5 / 分の速度で室温から昇温した。融点付近で観測された変曲点の温度をシャットダウン温度とした。

【 0 1 7 7 】

(8) シャットダウン速度

135 に温調したプレート上に面接触するように固定し、接触時間を種々変えて熱処理した複数の多層微多孔膜について透気度を測定し、透気度が100,000秒 / 100 cm³ (膜厚20 μmに換算) に達するのに要した時間 (秒) をシャットダウン速度とした。

10

【 0 1 7 8 】

(9) メルトダウン温度 ()

上記熱機械的分析装置を用い、図1に示す方法で、10 mm (TD) × 3 mm (MD) の試験片TPに荷重2 gを掛けながら5 / 分の速度で室温から昇温した。試験片TPの伸びが室温での長さ (100%) の50%に達したときの温度をメルトダウン温度とした。

【 0 1 7 9 】

(10) 膜厚変動率

膜厚変動率 (%) は、TD方向に30 cmの長さにならって5 mm間隔で接触厚さ計により多層微多孔膜の厚さを測定し、(最大厚さ - 最小厚さ) / 平均厚さにより求めた。

20

【 0 1 8 0 】

(11) リチウムイオン二次電池の容量回復率 (高温保存特性)

リチウムイオン二次電池の容量回復率を以下の方法で測定した。まずリチウムイオン二次電池の高温保存前の放電容量 (初期容量) を充放電試験機により測定し、電池を80 で30日間保存した後、再び放電容量を同じ方法で測定して、高温保存後の容量を求めた。電池の容量回復率 (%) は、下記式:

$$\text{容量回復率 (\%)} = [(\text{高温保存後の容量}) / (\text{初期容量})] \times 100$$

に従って算出した。

【 0 1 8 1 】

30

【表 1】

例 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリオレフィンの組成			
第一のポリオレフィン			
UHMWPE $M_w^{(1)}$ / 重量%	$2.0 \times 10^6 / 5$	$2.0 \times 10^6 / 5$	$2.0 \times 10^6 / 8$
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 90$	$3.5 \times 10^5 / 90$	$3.5 \times 10^5 / 90$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 5$	$5.3 \times 10^5 / 5$	$5.3 \times 10^5 / 2$
PE 組成物の $T_m^{(2)}$ (°C) / $T_{cd}^{(3)}$ (°C)	135 / 100	135 / 100	135 / 100
第二のポリオレフィン			
UHMWPE M_w / 重量%	— / —	— / —	— / —
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 70$	$3.5 \times 10^5 / 70$	$3.5 \times 10^5 / 70$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 30$	$5.3 \times 10^5 / 30$	$5.3 \times 10^5 / 30$
PE (組成物) の T_m (°C) / T_{cd} (°C)	135 / 100	135 / 100	135 / 100
PE 系樹脂の合計量 ⁽⁴⁾ (重量%)	86.7	86.7	85.75
製造条件			
濃度 ⁽⁵⁾ (重量%)	30/35	30/35	30/35
押出成形体			
層構成 ⁽⁶⁾	(I) / (II) / (I) ⁽⁸⁾	—	(I) / (II) / (I)
層厚比 ⁽⁷⁾	35 / 30 / 35	—	30 / 40 / 30
延伸			
ゲル状積層シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	115 / 5×5	— / —	115 / 5×5
第一のゲル状シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	115 / 5×5	— / —
第二のゲル状シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	115 / 5×5	— / —
積層			
温度 (°C) / 圧力 (MPa)	— / —	110 / 0.05	— / —
倍率 (MD×TD)	—	1.6×1.6	—
層構成 ⁽⁶⁾	—	(I) / (II) / (I)	—
層厚比 ⁽⁷⁾	—	35 / 30 / 35	—
熱緩和処理			
温度 (°C) / 時間 (分)	125 / 10	125 / 10	125 / 10
多層微多孔膜の物性			
平均膜厚 (μm)	19.8	20.2	20.1
透気度 (sec/100 cm ³ /20 μm)	280	300	290
空孔率 (%)	43	41	43
突刺強度 (mN/20 μm)	2,744	2646	2,842
引張破断強度 (kPa)			
MD	121,520	125,440	120,540
TD	112,700	114,660	109,760
引張破断伸度 (%)			
MD/TD	110/130	100/120	120/140
熱収縮率 (%)			
MD/TD	4/3	3/2	4/3
シャットダウン速度 (秒)	5	5	4
シャットダウン温度 (°C)	133	133	131
メルトダウン温度 (°C)	173	172	172
膜厚変動量 (μm)	5	5	5
電池の容量回復率 (%)	81	80	78

【0182】

表 1 (続き)

例 No.	実施例 4	実施例 5
ポリオレフィン組成		
第一のポリオレフィン		
UHMWPE $M_w^{(1)}$ / 重量%	$2.0 \times 10^6 / 10$	$2.0 \times 10^6 / 8$
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 80$	$3.5 \times 10^5 / 90$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 10$	$5.3 \times 10^5 / 2$
PE 組成物の $T_m^{(2)}$ (°C) / $T_{cd}^{(3)}$ (°C)	135 / 100	135 / 100
第二のポリオレフィン		
UHMWPE M_w / 重量%	— / —	— / —
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 80$	$3.5 \times 10^5 / 70$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 20$	$5.3 \times 10^5 / 30$
PE (組成物) の T_m (°C) / T_{cd} (°C)	135 / 100	135 / 100
PE 系樹脂の合計量 (重量%) ⁽⁴⁾	86.0	89.6
製造条件		
濃度 ⁽⁵⁾ (重量%)	30/35	30/35
押出成形体		
層構成 ⁽⁶⁾	(I) / (II) / (I)	(I) / (II)
層厚比 ⁽⁷⁾	30 / 40 / 30	70 / 30
延伸		
ゲル状積層シート		
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	115 / 5×5	115 / 5×5
第一のゲル状シート		
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	— / —
第二のゲル状シート		
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	— / —
積層		
温度 (°C) / 圧力 (MPa)	— / —	— / —
倍率 (MD×TD)	—	—
層構成 ⁽⁶⁾	—	—
層厚比 ⁽⁷⁾	—	—
熱緩和処理		
温度 (°C) / 時間 (分)	125 / 10	125 / 10
多層微多孔膜の物性		
平均膜厚 (μm)	19.9	20.2
透気度 (sec/100 cm ³ /20 μm)	280	290
空孔率 (%)	42	41
突刺強度 (mN/20 μm)	2,940	3,626
引張破断強度 (kPa)		
MD	133,280	138,180
TD	122,500	125,440
引張破断伸度 (%)		
MD/TD	110/140	120/140
熱収縮率 (%)		
MD/TD	3/2	5/4
シャットダウン速度 (秒)	5	2
シャットダウン温度 (°C)	135	132
メルトダウン温度 (°C)	173	170
膜厚変動量 (μm)	4	5
電池の容量回復率 (%)	80	77

【 0 1 8 3 】

注：(1) M_w は重量平均分子量を表す。

(2) T_m はポリエチレン（組成物）の融点を表す。

(3) T_{cd} はポリエチレン（組成物）の結晶分散温度を表す。

(4) 第一及び第二の微多孔層のポリエチレン系樹脂の合計（膜全体を100質量%とす

10

20

30

40

50

る)。

(5) 第一のポリオレフィン溶液の濃度 / 第二のポリオレフィン溶液の濃度。

(6) 表層 / 内層 / 表層の層構成。

(7) 表層 / 内層 / 表層の層厚比。

(8) (I)は第一のポリオレフィン溶液を表し、(II)は第二のポリオレフィン溶液を表す。

【 0 1 8 4 】

【表 2】

例 No.	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリオレフィン組成			
第一のポリオレフィン			
UHMWPE $M_w^{(1)}$ / 重量%	$2.0 \times 10^6 / 10$	$2.0 \times 10^6 / 8$	$2.0 \times 10^6 / 10$
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 90$	$3.5 \times 10^5 / 90$	$3.5 \times 10^5 / 80$
PP M_w / 重量%	— / —	$5.3 \times 10^5 / 2$	$5.3 \times 10^5 / 10$
PE 組成物の $T_m^{(2)}$ (°C) / $T_{cd}^{(3)}$ (°C)	135 / 100	135 / 100	135 / 100
第二のポリオレフィン			
UHMWPE M_w / 重量%	— / —	— / —	— / —
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 70$	$3.5 \times 10^5 / 30$	$3.5 \times 10^5 / 50$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 30$	$5.3 \times 10^5 / 70$	$5.3 \times 10^5 / 50$
PE (組成物) の T_m (°C) / T_{cd} (°C)	135 / 100	135 / 100	135 / 100
PE 系樹脂の合計量 (重量%) ⁽⁴⁾	86.88	68.25	57.06
製造条件			
濃度 ⁽⁵⁾ (重量%)	30/35	30/35	30/35
押出成形体			
層構成 ⁽⁶⁾	(I) / (II) / (I)	(I) / (II) / (I)	(I) / (II) / (I)
層厚比 ⁽⁷⁾	30 / 40 / 30	30 / 40 / 30	10 / 80 / 10
延伸			
ゲル状積層シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	115 / 5×5	115 / 5×5	115 / 5×5
第一のゲル状シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	— / —	— / —
第二のゲル状シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	— / —	— / —
積層			
温度 (°C) / 圧力 (MPa)	— / —	— / —	— / —
倍率 (MD×TD)	—	—	—
層構成 ⁽⁶⁾	—	—	—
層厚比 ⁽⁷⁾	—	—	—
熱緩和処理			
温度 (°C) / 時間 (分)	125 / 10	125 / 10	125 / 10
多層微多孔膜の物性			
平均膜厚 (μm)	20.3	20.0	19.8
透気度 ($\text{sec}/100\text{ cm}^3/20\mu\text{m}$)	290	1,200	1,100
空孔率 (%)	40	36	38
突刺強度 ($\text{mN}/20\mu\text{m}$)	2,842	2,058	1,960
引張破断強度 (kPa)			
MD	124,460	93,100	88,200
TD	112,700	88,200	83,300
引張破断伸度 (%)			
MD/TD	100/120	80/110	80/90
熱収縮率 (%)			
MD/TD	4/3	4/2	3/2
シャットダウン速度 (秒)	3	4	9
シャットダウン温度 (°C)	130	133	136
メルトダウン温度 (°C)	174	180	179
膜厚変動量 (μm)	5	15	10
電池の容量回復率 (%)	64	69	72

【0185】

表 2 (続き)

例 No.	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリオレフィン組成			
第一のポリオレフィン			
UHMWPE $M_w^{(1)}$ / 重量%	$2.0 \times 10^6 / 8$	$2.0 \times 10^6 / 5$	$2.0 \times 10^6 / 5$
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 90$	$3.5 \times 10^5 / 70$	$3.5 \times 10^5 / 80$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 2$	$5.3 \times 10^5 / 25$	$5.3 \times 10^5 / 15$
PE 組成物の $T_m^{(2)}$ (°C) / $T_{cd}^{(3)}$ (°C)	135 / 100	135 / 100	135 / 100
第二のポリオレフィン			
UHMWPE M_w / 重量%	— / —	— / —	$2.0 \times 10^6 / 5$
HDPE M_w / 重量%	$3.5 \times 10^5 / 92$	$3.5 \times 10^5 / 70$	$3.5 \times 10^5 / 80$
PP M_w / 重量%	$5.3 \times 10^5 / 8$	$5.3 \times 10^5 / 30$	$5.3 \times 10^5 / 15$
PE (組成物) の T_m (°C) / T_{cd} (°C)	135 / 100	135 / 100	135 / 100
PE 系樹脂の合計量 (重量%) ⁽⁴⁾	95.38	72.81	85.0
製造条件			
濃度 ⁽⁵⁾ (重量%)	30/35	30/35	30/30
押出成形体			
層構成 ⁽⁶⁾	(I) / (II) / (I)	(I) / (II) / (I)	(I) / (II) / (I)
層厚比 ⁽⁷⁾	30 / 40 / 30	30 / 40 / 30	30 / 40 / 30
延伸			
ゲル状積層シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	115 / 5×5	115 / 5×5	115 / 5×5
第一のゲル状シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	— / —	— / —
第二のゲル状シート			
温度 (°C) / 倍率 (MD×TD)	— / —	— / —	— / —
積層			
温度 (°C) / 圧力 (MPa)	— / —	— / —	— / —
倍率 (MD×TD)	—	—	—
層構成 ⁽⁶⁾	—	—	—
層厚比 ⁽⁷⁾	—	—	—
熱緩和処理			
温度 (°C) / 時間 (分)	125 / 10	125 / 10	125 / 10
多層微多孔膜の物性			
平均膜厚 (μm)	20.3	19.8	20
透気度 (sec/100 cm ³ /20 μm)	320	270	250
空孔率 (%)	39	44	43
突刺強度 (mN/20 μm)	3,430	2,548	2,254
引張破断強度 (kPa)			
MD	134,260	113,680	117,600
TD	120,540	106,820	105,840
引張破断伸度 (%)			
MD/TD	140/220	90/110	80/100
熱収縮率 (%)			
MD/TD	7/6	7/5	6/4
シャットダウン速度 (秒)	2	12	12
シャットダウン温度 (°C)	132	138	136
メルトダウン温度 (°C)	156	177	168
膜厚変動量 (μm)	3	5	4
電池の容量回復率 (%)	62	82	80

【 0 1 8 6 】

注：(1) M_w は重量平均分子量を表す。

(2) T_m はポリエチレン（組成物）の融点を表す。

(3) T_{cd} はポリエチレン（組成物）の結晶分散温度を表す。

(4) 第一及び第二の微多孔層のポリエチレン系樹脂の合計（膜全体を100重量%とす

10

20

30

40

50

る)。

(5) (I)は第一のポリオレフィン溶液を表し、(II)は第二のポリオレフィン溶液を表す。

(6) 表層 / 内層 / 表層の層構成。

(7) 表層 / 内層 / 表層の層厚比。

【0187】

表1から明らかなように、実施例1～5の多層微多孔膜は、透気度、突刺強度、引張破断強度、引張破断伸度、シャットダウン温度、シャットダウン速度及びメルトダウン温度をバランス良く有し、特にシャットダウン温度、シャットダウン速度及びメルトダウン温度のバランスに優れていた。さらに実施例1～5の多層微多孔膜を用いたリチウムイオン二次電池は、容量回復率が75%以上であり、望ましい高温保存特性を示した。

【0188】

表2から明らかなように、比較例1の多層微多孔膜は、実施例1～5の多層微多孔膜に比べて高温保存特性(容量回復率)に劣っていた。このケースでは、第二の微多孔層のポリエチレンの割合が第二の微多孔層材料の重量基準で50～85重量%の範囲内にあるものの、第一の微多孔層がポリプロピレンを含まないためであると考えられる。比較例2の多層微多孔膜は、実施例1～5の多層微多孔膜に比べて、明らかに透気度に劣っていた。このケースでは、第一の微多孔層のポリエチレンの割合が第一の微多孔層材料の重量基準で80～99.5重量%にあるものの、第二の微多孔層のポリエチレンの割合が第二の微多孔層材料の重量基準で30重量%と少ないためであると考えられる。比較例3の多層微多孔膜は、実施例1～5の多層微多孔膜に比べて、透気度、突刺強度及び引張破断伸度に劣っていた。このケースでは、第一の微多孔層のポリエチレンの割合が80～99.5重量%で第二の微多孔層より多いが、第一及び第二の微多孔層のポリエチレンの合計量がポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で61重量%未満であるためと考えられる。比較例4の多層微多孔膜は、実施例1～5の多層微多孔膜に比べてメルトダウン特性及び高温保存特性に劣っていた。このケースでは、ポリオレフィン多層微多孔膜のポリエチレンの合計量がポリオレフィン多層微多孔膜の重量基準で95重量%超であるためと考えられる。比較例5の多層微多孔膜は、実施例1～5の多層微多孔膜に比べてシャットダウン温度が高く、シャットダウン速度が遅かった。このケースでは、第一及び第二の微多孔層のポリエチレンの割合が、各微多孔層材料の重量基準でともに80重量%未満であるためと考えられる。比較例6の多層微多孔膜は、実施例1～5の多層微多孔膜に比べてシャットダウン温度が高く、シャットダウン速度及びメルトダウン特性も劣っていた。このケースでは、第一及び第二の微多孔層のポリエチレンの割合が、各微多孔層材料の重量基準でともに85重量%であるためと考えられる。

【0189】

最後に、本発明の実施態様について以下の通り記載する。

[1] 第一の層材料及び第二の層材料からなるポリオレフィン多層微多孔膜であって、前記第一及び第二の層材料がポリエチレン及びポリプロピレンを含み、

(i) 前記第一の層材料が、前記第一の材料の重量基準で、約80重量%以上の第一の含有量でポリエチレンを含み、

(ii) 前記第二の層材料が、前記第二の材料の重量基準で、約50重量%以上の第二の含有量でポリエチレンを含み、

(iii) 重量%基準で、前記第一の含有量が前記第二の含有量より多く、

(iv) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜が、前記第一及び第二の層材料の合計重量基準で、約61重量%以上の合計含有量のポリエチレンを含むポリオレフィン多層微多孔膜。

[2] 前記多層膜が、前記第一の層材料を含む第一の微多孔層と、前記第二の層材料を含む第二の微多孔層とを有する[1]に記載の多層膜。

[3] 前記多層膜が、前記第一の層材料を含む第一の微多孔層と、前記第一の層材料を含む第三の微多孔層と、前記第二の層材料を含む第二の微多孔層とを有し、前記第二の微多孔層が前記第一及び第二の微多孔層の間に配置されている[1]に記載の多層膜。

[4] 前記多層膜が、前記第二の層材料を含む第一の微多孔層と、前記第二の層材料を含む第三の微多孔層と、前記第一の層材料を含む第二の微多孔層とを有し、前記第二の微多孔層が前記第一及び第三の微多孔層の間に配置されている[1]に記載の多層膜。

[5] 前記第一の含有量が約80重量%～約99.5重量%の範囲であり、前記第二の含有量が約50重量%～約85重量%の範囲であり、前記第一及び第二の層材料の各々の重量基準で、前記第一の層材料が前記第二の層材料より約5重量%以上多くポリエチレンを含み、前記合計含有量が約70重量%～約90重量%の範囲である[2]、[3]又は[4]に記載の多層膜。

[6] 前記ポリエチレンが第一のポリエチレン及び任意成分である第二のポリエチレンを含み、

(a) 前記第一の層材料中のポリエチレンが、以下のうちの少なくとも一つの特性を有する 10
:

(1) 前記ポリエチレンが約 1×10^4 ～ 約 1×10^7 の範囲のMwを有する；

(2) 前記ポリエチレンが約 1×10^4 ～ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレンを含む；

(3) 前記第一のポリエチレンが、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン又は鎖状低密度ポリエチレンのうちの一種以上である；

(4) 前記第一のポリエチレンが、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第三の-オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である；

(5) 前記ポリエチレンが、前記第一のポリエチレンと、約 1×10^6 以上のMwを有する第二のポリエチレンとを含む； 20

(6) 前記第二のポリエチレンが、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第四の-オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である；

(7) 前記第二のポリエチレンの含有量が、前記第一の層材料の重量基準で、約15重量%以下である；

(8) 前記ポリエチレンが、約5～約300の分子量分布 (Mw / Mn) を有する；

(b) 前記第一又は第二の層材料中のポリプロピレンが、以下のうちの少なくとも一つの特性を有する：

(1) 前記ポリプロピレンが、(i) プロピレンの単独重合体、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、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、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-デカジエンのような -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種の第五のオレフィンとの共重合体の一種以上からなる； 30

(2) 前記ポリプロピレンが約 1×10^4 ～ 約 4×10^6 の範囲のMwを有する；

(3) 前記ポリプロピレンが約1.01～約100の範囲のMw / Mnを有する；

(4) 前記ポリプロピレンがアイソタクチックである；

(5) 前記ポリプロピレンが約90 Joules/g以上の融解熱を有する；

(6) 前記ポリプロピレンが約160 以上の融解ピーク (第二の融解) を有する；

かつ(c) 前記第二の層材料中のポリエチレンが、以下のうちの少なくとも一つの特性を有 40
する：

(1) 前記ポリエチレンが約 1×10^4 ～ 約 1×10^7 の範囲のMwを有する；

(2) 前記ポリエチレンが約 1×10^4 ～ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレンを含む；

(3) 前記第一のポリエチレンが、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン又は鎖状低密度ポリエチレンのうちの一種以上である；

(4) 前記第一のポリエチレンが(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第三の -オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である；

(5) 前記ポリエチレンが、前記第一のポリエチレンと、約 1×10^6 以上のMwを有する第 50

二のポリエチレンとを含む；

(6) 前記第二のポリエチレンが、(i) エチレンの単独重合体、又は(ii) エチレンと、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種の第四の-オレフィンとの共重合体のうちから選択される少なくとも一種である；

(7) 前記第二のポリエチレンの含有量が、前記第二の層材料の重量基準で、約15重量%以下である；

(8) 前記ポリエチレンが、約5～約300の分子量分布 (M_w / M_n) を有する；

[2]～[5]のいずれかに記載の多層膜。

[7] 前記第一の層材料中の前記ポリエチレンが約 2×10^5 ～ 約 3×10^6 の範囲の M_w を有する[6]に記載の多層膜。

[8] 前記第二の層材料中の前記ポリエチレンが、本質的に約 1×10^4 ～ 約 5×10^5 の範囲の M_w を有する前記第一のポリエチレンからなる[6]に記載の多層膜。

[9] 前記第一のポリエチレンが高密度ポリエチレンであり、前記第二のポリエチレンが超高分子量ポリエチレンである[6]に記載の多層膜。

[10] 前記第一の層材料中の前記ポリエチレンが、 1×10^6 以上の重量平均分子量を有するポリエチレン10重量%以下と、 1×10^4 ～ 5×10^5 の重量平均分子量を有するポリエチレン90重量%以上とを含み、前記第二の層材料中の前記ポリエチレンが 1×10^4 ～ 5×10^5 の重量平均分子量を有する[6]に記載の多層膜。

[11] (A) 第一のポリオレフィン組成物 (第一のポリエチレン系樹脂及び第一のポリプロピレン系樹脂を含み、この組成物の重量基準で前記第一のポリエチレン系樹脂の含有量が約80重量%以上である) 及び第一の溶剤を混合して第一のポリオレフィン溶液を調製し、(B) 第二のポリオレフィン組成物 (第二のポリエチレン系樹脂及び第二のポリプロピレン系樹脂を含み、この組成物の重量基準で前記第二のポリエチレン系樹脂の含有量が約50重量%以上である) 及び第二の溶剤を混合して第二のポリオレフィン溶液を調製し、(C) (C-I) (i) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を少なくとも一つのダイから共に押し出して積層押し出し成形体を形成し、(ii) 前記積層押し出し成形体を冷却し、(iii) 前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去するか；

(C-II) (i) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を少なくとも一つのダイから押し出して複数の押し出し成形体を形成し、(ii) 前記複数の押し出し成形体を積層して積層押し出し成形体を形成し、(iii) 前記積層押し出し成形体を冷却し、(iv) 前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去するか；

(C-III) (i) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を少なくとも一つのダイから押し出して複数の押し出し成形体を形成し、(ii) 前記複数の押し出し成形体を冷却し、(iii) 前記冷却した複数の押し出し成形体を積層し、(iv) 前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去するか；

(C-IV) (i) 前記第一及び第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を少なくとも一つのダイから押し出して複数の押し出し成形体を形成し、(ii) 前記複数の押し出し成形体を冷却し、(iii) 前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去して複数の微多孔膜を形成し、(iv) 前記複数の微多孔膜を積層する

工程を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法であって、

(i) 前記第一のポリオレフィン組成物が、重量%基準で、前記第二のポリオレフィン組成物より多いポリエチレンを含み、(ii) 前記第一のポリオレフィン組成物中のポリエチレン含有量と、前記第二のポリオレフィン組成物中のポリエチレン含有量との和が、前記第一及び第二のポリオレフィン組成物の合計重量基準で約61重量%以上である方法。

[12] (C-I)-(i) (a) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出し、(b) 前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから共に押し出し、さらに(c) 前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから共に押し出し、もって(i) 前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなるか、(ii) 前記押し出した第二のポリオレフ

10

20

30

40

50

イン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなる積層押し成形体を形成し、

(C-I)-(ii) 前記積層押し成形体を冷却して冷却積層押し成形体を形成し、

(C-I)-(iii) 前記冷却した積層押し成形体から前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去して溶剤除去積層押し成形体を形成し、

(C-I)-(iv) 前記溶剤除去積層押し成形体を乾燥してポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程

を有する[11]に記載の方法。

[13] さらに

10

(C-I)-(v) 前記冷却した積層押し成形体を少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-I)-(vi) 前記冷却した積層押し成形体を熱溶剤で処理して前記膜に葉脈状構造を形成する工程、

(C-I)-(vii) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-I)-(viii) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を熱処理する工程、

(C-I)-(ix) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を架橋処理する工程、及び/又は

(C-I)-(x) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を一層親水化する処理を行う工程

のうちの少なくとも一つを任意の順で行う[12]に記載の方法。

[14] (C-II)-(i) (a) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出して第一の押し成形体を形成し、(b)前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから押し出して第二の押し成形体を形成し、さらに(c) 前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから押し出して第三の押し成形体を形成し、

20

(C-II)-(ii) 第一、第二及び第三の押し成形体を積層して積層押し成形体を形成し、

(C-II)-(iii) 前記積層押し成形体を冷却して冷却積層押し成形体を形成し、

(C-II)-(iv) 前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を前記冷却した積層押し成形体から除去し溶剤除去押し成形体を形成し、

(C-II)-(v) 前記溶剤除去押し成形体を乾燥して前記ポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有するポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法であって、

前記積層押し成形体が、(i) 前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなるか、(ii) 前記押し出した第二のポリオレフィン溶液からなる第一の層及び第三の層と、前記押し出した第一のポリオレフィン溶液からなり前記第一及び第三の層の間に配置された第二の層とからなる[11]に記載の方法。

30

[15] さらに、

(C-II)-(vi) 前記冷却した押し成形体を少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-II)-(vii) 前記冷却した押し成形体を熱溶剤で処理する工程、

(C-II)-(viii) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-II)-(ix) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を熱処理する工程、

(C-II)-(x) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を架橋処理する工程、及び/又は

(C-II)-(xi) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を一層親水化する処理を行う工程

のうちの少なくとも一つを任意の順で行う[14]に記載の方法。

40

[16] (C-III)-(i) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出して第一の押し成形体を形成し、前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから押し出して第二の押し成形体を形成し、前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから押し出して第三の押し成形体を形成し、

(C-III)-(ii) 前記第一、第二及び第三の押し成形体を冷却して第一、第二及び第三の押し成形体を形成し、

(C-III)-(iii) 前記第一、第二及び第三の冷却した押し成形体を積層して積層体を形成し、

50

(C-III)-(iv) 積層体から前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去して溶剤除去積層体を形成し、

(C-III)-(v) 前記溶剤除去積層体を乾燥して前記ポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有する[11]に記載の方法。

[17] さらに、

(C-III)-(vi) 前記積層体及び/又は前記第一又は第二の冷却した押出し成形体の少なくとも一つを少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-III)-(vii) 前記積層体及び/又は前記第一又は第二の冷却した押出し成形体の少なくとも一つを熱溶剤で処理する工程、

(C-III)-(viii) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-III)-(ix) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を熱処理する工程、

(C-III)-(x) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を架橋処理する工程、及び

(C-III)-(xi) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を一層親水化する処理を行う工程

のうちの少なくとも一つを任意の順で行う[16]に記載の方法。

[18] (C-IV)-(i) 前記第一のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第一のダイから押し出して第一の押出し成形体を形成し、前記第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第二のダイから押し出して第二の押出し成形体を形成し、前記第一又は第二のポリオレフィン溶液の少なくとも一部を第三のダイから押し出して第三の押出し成形体を形成し、

(C-IV)-(ii) 前記第一、第二及び第三の押出し成形体を冷却して第一、第二及び第三の冷却した押出し成形体を形成し、

(C-IV)-(iii) 前記第一、第二及び第三の冷却した押出し成形体から前記第一及び第二の溶剤の少なくとも一部を除去し、前記溶剤を除去した第一、第二及び第三の冷却押出し成形体を乾燥して第一、第二及び第三の微多孔膜を形成し、さらに、

(C-IV)-(iv) 前記第一、第二及び第三の微多孔膜を積層してポリオレフィン多層微多孔膜を形成する工程を有する[11]に記載の方法。

[19] さらに、

(C-IV)-(v) 前記第一、第二又は第三の冷却した押出し成形体の少なくとも一つを少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-IV)-(vi) 前記第一、第二又は第三の冷却した押出し成形体の少なくとも一つを熱溶剤で処理する工程、

(C-IV)-(vii) 前記第一、第二又は第三の微多孔膜の少なくとも一つを少なくとも一側方に延伸する工程、

(C-IV)-(viii) 前記第一、第二又は第三の微多孔膜の少なくとも一つを熱処理する工程、

(C-IV)-(ix) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を少なくとも一側方に延伸工程、

(C-IV)-(x) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を熱処理する工程、

(C-IV)-(xi) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を架橋処理する工程、及び

(C-IV)-(xii) 前記ポリオレフィン多層微多孔膜を一層親水化する処理を行う工程

のうちの少なくとも一つを任意の順で行う[18]に記載の方法。

[20] [11] ~ [19]のいずれかに記載の方法により製造された多層微多孔膜。

[21] 前記第一のポリエチレン系樹脂が、(i) 約 1×10^4 ~ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレン、又は(ii) 前記第一のポリエチレン及び約 1×10^6 以上のMwを有する第二のポリエチレンを含む[11] ~ [19]のいずれかに記載の方法。

[22] 前記第二のポリエチレン系樹脂が(i) 約 1×10^4 ~ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する第一のポリエチレン、又は(ii) 前記第一のポリエチレン及び約 1×10^6 以上のMwを有する第二のポリエチレンを含む[11] ~ [19]のいずれかに記載の方法。

[23] 前記第一のポリプロピレン系樹脂が約 1×10^4 ~ 約 4×10^6 の範囲の分子量を有する第一のポリプロピレンを含み、前記第二のポリプロピレン系樹脂が、前記第一のポリプロピレンとは独立して、約 1×10^4 ~ 約 4×10^6 の範囲の分子量を有する第二のポリプロピレンを含む[11] ~ [19]のいずれかに記載の方法。

[24] 前記第一の溶剤が、(i) 脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、(ii) 前記脂肪

10

20

30

40

50

族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素に沸点が対応する鉱油留分、(iii) ステアリルアルコール、(iv) セリルアルコール及び(v) パラフィンワックスのうち的一种以上を含む[11] ~ [19]のいずれかに記載の方法。

[25] 前記第二の溶剤が、(i) 脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、(ii) 前記脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素に沸点が対応する鉱油留分、(iii) ステアリルアルコール、(iv) セリルアルコール及び(v) パラフィンワックスのうち的一种以上を含む[11] ~ [19]のいずれかに記載の方法。

[26] 負極、正極、並びに前記負極及び前記正極の間に配置された前記ポリオレフィン多層微多孔膜からなる少なくとも一枚のセパレータを有する電池を製造する工程を有する[11] ~ [19]のいずれかに記載の方法。

[27] 前記電池が二次電池である[26]に記載の方法。

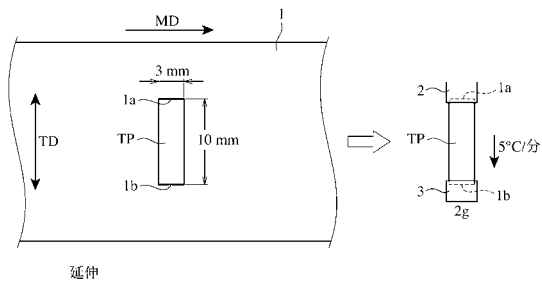
[28] 前記電池がリチウムイオン二次電池である[27]に記載の方法。

[29] さらに前記電池を、充電用のソース又はシンクとして用いる[28]に記載の方法。

[30] 約1,000秒/100 cm³を超えない透気度(膜厚20 µmに換算)、約2000 mN ~ 約3700 mNの範囲の突刺強度(膜厚20 µmに換算)、約2秒 ~ 約5秒の範囲のシャットダウン速度、約130 ~ 約135 の範囲のシャットダウン温度、約170 以上のメルトダウン温度、及び約70%以上の容量回復率を有するポリオレフィン多層微多孔膜。

10

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2007/046473(WO,A1)
国際公開第2007/049568(WO,A1)
国際公開第2006/137535(WO,A1)
国際公開第2004/089627(WO,A1)
特開平9-259857(JP,A)
特開平7-216118(JP,A)
特開2000-133236(JP,A)
特開2002-321323(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B32B1/00-43/00
H01M2/14-2/18