

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6896875号
(P6896875)

(45) 発行日 令和3年6月30日 (2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月11日 (2021.6.11)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525

請求項の数 15 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2019-547551 (P2019-547551)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成30年10月12日 (2018.10.12)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/038211		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02019/074122	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成31年4月18日 (2019.4.18)		弁理士 青木 篤
審査請求日	令和1年11月19日 (2019.11.19)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	特願2017-199886 (P2017-199886)		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成29年10月13日 (2017.10.13)	(74) 代理人	100108903
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子
		(74) 代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介
		(74) 代理人	100191444
			弁理士 明石 尚久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びこれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィンを含むA層と、ポリオレフィンを含むB層とを少なくとも1層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、

前記ポリオレフィン微多孔膜の総厚みに対する前記A層の厚みの割合が40%以上90%以下であり、

前記A層に含まれるポリプロピレンは0質量%以上3質量%未満であり、前記B層に含まれるポリプロピレンは1質量%以上30質量%未満であり、A層に含まれるポリプロピレンの割合をPPA（質量%）、B層に含まれるポリプロピレンの割合をPPB（質量%）とした場合、PPB>PPAであり、

MDに、下記式：

$$\text{荷重 (gf)} = 0.01 \times \text{ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度 (gf)} \times \text{ポリオレフィン微多孔膜のTDの長さ (mm)}$$

に基づいて決定される一定の荷重をかけた状態で測定される120℃でのTDの熱収縮率が10%以上40%以下である、ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】

ポリオレフィンを含むA層と、ポリオレフィンを含むB層とを少なくとも1層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、

前記A層に含まれるポリプロピレンは0質量%以上3質量%未満であり、前記B層に含まれるポリプロピレンは1質量%以上30質量%未満であり、A層に含まれるポリプロピ

レンの割合を P P A（質量％）、B 層に含まれるポリプロピレンの割合を P P B（質量％）とした場合、 $P P B > P P A$ であり、

MD に、下記式：

$\text{荷重 (g f)} = 0.01 \times \text{ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度 (g f)} \times \text{ポリオレフィン微多孔膜の T D の長さ (mm)}$

に基づいて決定される一定の荷重をかけた状態で測定される 120°C での T D の熱収縮率が 10% 以上 40% 以下であり、

前記ポリオレフィン微多孔膜の A 層における、 190°C で 21.6 kg f の荷重下でのメルトインデックスが $0.01 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上 $0.3 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下である、ポリオレフィン微多孔膜。

10

【請求項 3】

ポリオレフィンを含む A 層と、ポリオレフィンを含む B 層とを少なくとも 1 層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、

前記 A 層に含まれるポリプロピレンは 0 質量％以上 3 質量％未満であり、前記 B 層に含まれるポリプロピレンは 1 質量％以上 30 質量％未満であり、A 層に含まれるポリプロピレンの割合を P P A（質量％）、B 層に含まれるポリプロピレンの割合を P P B（質量％）とした場合、 $P P B > P P A$ であり、

MD に、下記式：

$\text{荷重 (g f)} = 0.01 \times \text{ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度 (g f)} \times \text{ポリオレフィン微多孔膜の T D の長さ (mm)}$

20

に基づいて決定される一定の荷重をかけた状態で測定される 120°C での T D の熱収縮率が 20% 以上 40% 以下である、ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 4】

ポリオレフィンを含む A 層と、その両面にポリオレフィンを含む B 層を少なくとも 1 層ずつ備える積層構造を有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 5】

前記 B 層中の無機粒子の含有率が 5 質量％未満である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 6】

30

前記ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定の積分曲線における分子量 300 万以上の分子の割合が 10 質量％以下であり、かつ分子量 3 万以下の分子の割合が 3.0 質量％以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 7】

190°C で 21.6 kg f の荷重下でのメルトインデックスが $0.1 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上 $3.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 8】

前記ポリオレフィン微多孔膜の B 層における、 190°C で 21.6 kg f の荷重下でのメルトインデックスが $0.3 \text{ g} / 10 \text{ min}$ を超え、 $2.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

40

【請求項 9】

前記ポリオレフィン微多孔膜の前記 A 層におけるメルトインデックスに対する前記 B 層のメルトインデックスの比率（B 層のメルトインデックス / A 層のメルトインデックス）が 1.5 以上 20 以下である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 10】

シャットダウン応答時間が 12 秒以上 22 秒以下である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

50

【請求項 1 1】

シャットダウン温度が 1 5 0 °C 以下であり、破膜温度が 1 7 0 °C を超える、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 1 2】

前記ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量が 3 0 万以上 1 2 0 万以下である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 1 3】

前記ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリプロピレンがホモポリマーである、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 1 4】

突刺強度が 1 7 0 g f / 1 0 μ m 以上である、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 1 5】

ラミネートフィルムで構成される外装体の中に、正極と負極とが、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜を介して積層された構造を少なくとも一つ有する、ラミネート型リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料、精密濾過膜等に使用されており、特にリチウムイオン二次電池用セパレータとして使用されている。セパレータは、正負極間の直接的な接触を防ぐとともに、その微多孔中に保持した電解液を通じてイオンも透過させる。

【0 0 0 3】

近年、リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン等の小型電子機器だけでなく、電気自動車、小型電動バイク等の電動車両への応用も図られている。車載用リチウムイオン二次電池は、単セル当たりの容量が大きくなる傾向にあるため、電池の異常発熱時の発熱量も増加する。したがって、車載用途でのリチウムイオン二次電池の需要拡大により、安全性の向上がより重要な課題となっている。一方でリチウムイオン二次電池の高容量化、高エネルギー密度化、軽量化、薄型化といった観点から、リチウムイオン二次電池の外装材の主流は金属缶からラミネートフィルムへとシフトしている。

【0 0 0 4】

ラミネート型電池は、電池の外装体が角型電池や円筒電池に比べて柔軟なため、ガス発生による電池の膨れや歪みが懸念されており、これらを防ぐために、表面に接着層を有するセパレータを用いて電池を組み立てたあと、電池を加熱しながらプレスする（本明細書において「熱プレス」ともいう。）ことによって、セパレータと電極とを接着する、接着処理が行われる。

【0 0 0 5】

このようなリチウムイオン二次電池のセパレータの基材として、ポリオレフィン微多孔膜の様々な原料又は材質が検討されている（特許文献 1 ～ 7）。

【0 0 0 6】

特許文献 1 には、超高分子量ポリエチレンを含むポリエチレン系樹脂からなる第一の微多孔質層（表面層）と、高密度ポリエチレン及びポリプロピレンを含むポリオレフィン樹脂からなる第二の微多孔質層（中間層）と、を含む少なくとも 3 層を有し、突刺強度が 2 5 g / μ m 以上、アルミニウム箔に対する静摩擦係数が 0 . 4 0 以上、及びメルトダウン温度が 1 8 0 °C 以上である、ポリオレフィン多層微多孔膜が記載されている。

10

20

30

40

50

【0007】

特許文献2には、第一ポリエチレン、第一ポリプロピレン、及び第一ポリプロピレンとは異なる第二ポリプロピレンを含む第一微小孔性膜層と第一ポリエチレン及び第二ポリエチレンを含む第二微小孔性膜層を少なくとも有し、3, 500 mN以上の突き刺し強度及び1, 000 秒/cm³以下の熱圧縮後の空気透過性を有する多層微小孔性膜が記載されている。

【0008】

特許文献3及び4には、ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜A、ポリエチレン微多孔膜Bを積層一体化させたポリオレフィン製微多孔膜であって、ポリプロピレンの微多孔膜A中に占める割合が3～50質量%であり、膜厚が5～20 µmであることを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜が記載されている。

10

【0009】

特許文献5には、ポリプロピレン及びポリエチレンを含む第一の微多孔層と、当該第一の微多孔層に積層された第二の微多孔層とを含み、第一の微多孔層が表面層を形成すると共に、ポリプロピレンの融解熱が90 J/g以上であることを特徴とする、ポリオレフィン微多孔膜が記載されている。

【0010】

特許文献6には、ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分として含み、三層の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が0.02 µm以上1 µm以下であり、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率が50質量%を超え95質量%以下であり、かつ膜全体におけるポリエチレンの含有率が60質量%以上95質量%以下である、ポリオレフィン微多孔膜が記載されている。

20

【0011】

特許文献7には、二層以上の積層フィルムを含むポリオレフィン微多孔膜であって、少なくとも片側の表面層は、厚さが0.2 µm以上4 µm以下であり、かつ無機粒子5質量%以上60質量%以下を含み、少なくとも他の一層は、50質量%以上のポリエチレンを含み、透気度が50 秒/100 cc以上1000 秒/100 cc以下であり、突刺強度が3.0 N/20 µm以上である、ポリオレフィン微多孔膜が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0012】

【特許文献1】国際公開第2015/182689号

【特許文献2】特開2013-224033号公報

【特許文献3】特開2013-126765号公報

【特許文献4】特開2011-63025号公報

【特許文献5】特開2009-266808号公報

【特許文献6】国際公開第2004/089627号

【特許文献7】国際公開第2006/038532号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0013】

特許文献1～7に記載されている従来のポリオレフィン微多孔膜を用いたセパレータは、熱プレスした際に、セパレータが収縮して電池の巻きズレやたわみ、歪みが発生することがあった。例えば、電極及びセパレータの積層体をMDに扁平状に捲回した捲回体を含むラミネート型電池では、熱プレスの際に電極とセパレータの端面にずれが生じたり、シワが発生して歪みが生じることで、電池の不良率が上がってしまうという問題があった。また、熱プレス後の電池の透過性やサイクル特性が低下することがあることが分かった。

また、一実施形態において、車載用電池用セパレータなどのより高度な安全性が求められる分野においては、過酷な条件での短絡試験で良好な短絡耐性を示すセパレータが求められる。

50

【0014】

そこで、本発明は、セパレータに由来する熱プレス時の電池の歪み、及び透過性やサイクル特性の低下を抑制することができる、ポリオレフィン微多孔膜を提供することを目的の一つとする。また、一実施形態において、過酷な条件での短絡試験で良好な短絡耐性を有するポリオレフィン微多孔膜を提供することを目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

発明者らは、ポリオレフィン微多孔膜の積層構造、各層におけるポリプロピレンの割合、MDに荷重をかけた状態でのTD熱収縮、などを特定の範囲にすることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

10

[1]

ポリオレフィンを含むA層と、ポリオレフィンを含むB層とを少なくとも1層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、

上記A層に含まれるポリプロピレンは0質量%以上3質量%未満であり、上記B層に含まれるポリプロピレンは1質量%以上30質量%未満であり、A層に含まれるポリプロピレンの割合をPPA(質量%)、B層に含まれるポリプロピレンの割合をPPB(質量%)とした場合、PPB>PPAであり、

MDに、下記式：

荷重(gf)=0.01×ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度(gf)×ポリオレフィン微多孔膜のTDの長さ(mm)

20

に基づいて決定される一定の荷重をかけた状態で測定される、120℃でのTDの熱収縮率が10%以上40%以下である、ポリオレフィン微多孔膜。

[2]

ポリオレフィンを含むA層と、その両面にポリオレフィンを含むB層を少なくとも1層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、

上記ポリオレフィン微多孔膜の総厚みに対する上記A層の厚みの割合が40%以上90%以下である、請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[3]

上記B層中の無機粒子の含有率が5質量%未満である、請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

30

[4]

上記ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定の積分曲線における分子量300万以上の分子の割合が10質量%以下であり、かつ分子量3万以下の分子の割合が3.0質量%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[5]

190℃で21.6kgfの荷重下でのメルトインデックスが0.1g/10min以上3.0g/10min以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

40

[6]

上記ポリオレフィン微多孔膜のA層における、190℃で21.6kgfの荷重下でのメルトインデックスが0.01g/10min以上0.3g/10min以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[7]

上記ポリオレフィン微多孔膜のB層における、190℃で21.6kgfの荷重下でのメルトインデックスが0.3g/10minを超え、2.0g/10min以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[8]

上記ポリオレフィン微多孔膜の上記A層におけるメルトインデックスに対する上記B層

50

のメルトインデックスの比率（B層のメルトインデックス／A層のメルトインデックス）が1.5以上20以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[9]

シャットダウン応答時間が12秒以上22秒以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[10]

シャットダウン温度が150℃以下であり、破膜温度が170℃を超える、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[11]

上記ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量が30万以上120万以下である、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[12]

上記ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリプロピレンがホモポリマーである、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[13]

突刺強度が170gf／10μm以上である、請求項1～12のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[14]

ラミネートフィルムで構成される外装体の中に、正極と負極とが、請求項1～13のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜を介して積層された構造を少なくとも一つ有する、ラミネート型リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、安全性を維持しつつ、熱プレス時の電池の歪み、および電池特性の低下を抑制することができるセパレータを提供することのできる、ポリオレフィン微多孔膜を提供することができる。また、一実施形態において、釘刺し試験などの過酷な条件での短絡試験で良好な短絡耐性を有するセパレータを提供することのできる、ポリオレフィン微多孔膜を提供することができる。なお、上述の記載は、本発明の全ての実施形態及び本発明に関する全ての利点を開示したものとはみなしてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1（A）は、シャットダウン温度の測定装置の概略図であり、図1（B）は、シャットダウン温度の測定において、ニッケル箔上に固定された微多孔膜を説明するための概略図であり、かつ図1（C）は、シャットダウン温度の測定において、ニッケル箔のマスキングを説明するための概略図である。

【図2】図2は、MDに一定の荷重をかけた状態でのTDの熱収縮率（％）の測定方法を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）を例示する目的で詳細に説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。本願明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

【0019】

《ポリオレフィン微多孔膜》

〈積層構造〉

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンを含むA層と、ポリオレフィンを含むB層とを少なくとも1層ずつ備える2層以上の積層構造を有する。ポリオレフィン微多孔膜は、好ましくは、A層の両側（両面）にB層をそれぞれ1層ずつ備える3層以上の積層構造を有する。積層構造は、上記A層及びB層をそれぞれ1層ずつ有する限りに

10

20

30

40

50

において、「A層－B層」の二層構造、又は「B層－A層－B層」の三層構造に限定されない。例えば、ポリオレフィン微多孔膜は、いずれか一方又は両方のB層の上や、A層とB層の間に一つ又は複数の更なる層が形成されていてもよい。更なる層としては、例えば、ポリオレフィンを含む層や、無機粒子や架橋性高分子などの耐熱樹脂を含む耐熱層、接着性高分子を含む接着層等が挙げられる。

【0020】

A層及びB層は、ポリオレフィンを含み、好ましくはポリオレフィンから構成される。A層及びB層のポリオレフィンの形態は、ポリオレフィンの微多孔質体、例えば、ポリオレフィン系繊維の織物（織布）、ポリオレフィン系繊維の不織布などであってよい。ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1－ブテン、4－メチル－1－ペンテン、1－ヘキセン、及び1－オクテン等をモノマーとして用いて得られるホモ重合体、共重合体、又は多段重合体等が挙げられ、これらの重合体を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。ポリオレフィンとしては、セパレータのシャットダウン及びメルトダウン特性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

10

【0021】

ポリエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、高分子量ポリエチレン（HMWPE）、及び超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）等が挙げられる。

20

【0022】

本願明細書において、高分子量ポリエチレン（HMWPE）とは、粘度平均分子量（ M_v ）が10万以上のポリエチレンを意味する。 M_v は、ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒における135℃での極限粘度 $[\eta]$ （ dl/g ）を測定することで、次式にて算出することができる。

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

一般的に、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）の M_v は、100万以上であるため、本願明細書における高分子量ポリエチレン（HMWPE）は、定義上、UHMWPEを包含する。

30

【0023】

本願明細書において、高密度ポリエチレンとは密度0.942～0.970 g/cm^3 のポリエチレンをいう。なお、本発明においてポリエチレンの密度とは、JIS K7112（1999）に記載のD）密度勾配管法に従って測定した値をいう。

【0024】

ポリプロピレンの具体例としては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、及びアタクティックポリプロピレン等が挙げられる。

【0025】

エチレンとプロピレンとの共重合体の具体例としては、エチレン－プロピレンランダム共重合体、及びエチレンプロピレンラバー等が挙げられる。

【0026】

40

（A層）

A層に含まれるポリプロピレンの量は、A層を構成する樹脂成分の全質量を基準として好ましくは0質量%以上3質量%未満、より好ましくは0質量%以上1質量%未満、最も好ましくは、A層はポリプロピレンを含まない。A層に含まれるポリプロピレンが3質量%未満であることによって、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度及び伸度がより良好になる。

【0027】

A層に含まれるポリオレフィンがポリエチレンを含む場合、ポリエチレンの量は、A層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは90質量%以上100質量%以下、より好ましくは97質量%以上100質量%以下、最も好ましくは、A層はポリエチレ

50

ンから構成される。A層に含まれるポリエチレンの割合が高いことによって、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン機能がより良好になる。

【0028】

ポリオレフィン微多孔膜全体の厚み（総厚）に対するA層の厚みの割合は、40%以上90%以下であり、好ましくは50%以上90%以下、より好ましくは55%以上85%以下、より更に好ましくは60%以上80%以下である。A層の厚みの割合が90%以下であることによって、ポリオレフィン微多孔膜全体として融点が低くなりすぎず、セパレータの熱収縮を抑えることができる。また、熱プレス時にA層が閉孔して透過性が低下することを抑制することができる。また、A層は、B層に比べてポリプロピレン含有量が少ないため、B層に比べて靱性が高く、融点が低くなる傾向にある。したがって、A層の厚みの割合が50%以上であると、A層がポリオレフィン微多孔膜の基材としての役割を果たし、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度及び伸度がより良好になり、また、シャットダウン機能を担保することができる。

10

【0029】

（B層）

B層はA層より多くのポリプロピレンを含む。すなわち、A層に含まれるポリプロピレンの割合をPPA（質量%）、B層に含まれるポリプロピレンの割合をPPB（質量%）とした場合、PPB>PPAである。B層に含まれるポリプロピレンの量の下限値は、B層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上、よりさらに好ましくは5質量%以上、最も好ましくは10質量%以上である。B層に含まれるポリプロピレンの量の上限値は、B層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは27質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下、よりさらに好ましくは20質量%以下、最も好ましくは18質量%以下である。B層に含まれるポリプロピレンの量の範囲は、例えば、1質量%以上30質量%以下、1質量%以上30質量%未満であり、好ましくは5質量%以上30質量%未満、より好ましくは5質量%以上25質量%以下、更に好ましくは10質量%以上20質量%以下である。A層が強度と伸度を担保するとともに、B層に含まれるポリプロピレンが上記範囲内であることにより、ポリオレフィン微多孔膜のMDに一定の張力がかかった状態で熱プレスを行ったとき、TDへの熱収縮を抑制することができるため、歪みを抑制することができる。また、ポリプロピレンはポリエチレンより融点が高いため、B層にポリプロピレンが上記範囲内で存在することにより、セパレータのシャットダウン機能を担保しつつ、熱プレス時に表層が溶融して透過性が低下することを防止することができる。

20

30

【0030】

B層に含まれるポリオレフィンがポリエチレンを含む場合、ポリエチレンの量は、B層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは60質量%以上99質量%以下、より好ましくは70質量%以上95質量%以下、更に好ましくは75質量%以上90質量%以下であり、最も好ましくは、B層は、ポリプロピレンとポリエチレンとから構成される。

【0031】

A層およびB層に含まれるポリエチレンの粘度平均分子量は、好ましくは5万以上1000万以下であり、より好ましくは10万以上500万以下、さらに好ましくは12万以上300万以下、最も好ましくは15万以上100万以下である。分子量が5万以上であることにより十分な強度を有するポリオレフィン微多孔膜を得ることができ、1000万以下であることにより延伸時の内部応力が大きくなり過ぎないため過度な熱収縮を抑えることができる。また、ポリエチレンの分子量分布（ M_w/M_n ）は、好ましくは20以下、より好ましくは17以下、さらに好ましくは14以下、よりさらに好ましくは10以下、最も好ましくは8以下であり、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは4以上である。分子量分布が20以下であることにより、低分子量成分による破断強度の低下を防ぐことができ、高分子量成分による残留応力の増加を防ぐことができる。

40

50

分子量分布が2以上であることにより、残留応力の増加を抑制することができる。

【0032】

ポリオレフィン微多孔膜が、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）を含む場合、A層がUHMWPEを含むことが好ましい。A層がUHMWPEを含む場合、UHMWPEの量は、A層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。A層がUHMWPEを含む場合、積層構造を持つポリオレフィン微多孔膜の、基材としての破断伸度を向上させることができる。B層がUHMWPEを含んでもよい。B層がUHMWPEを含む場合、UHMWPEの量は、B層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは30質量%未満、より好ましくは20質量%未満、さらに好ましくは10質量%未満である。

10

B層がUHMWPEを含む場合、B層中のUHMWPEの量を30質量%以下とすることにより、昇温時に熔融粘度が上がり過ぎず、シャットダウン応答時間が遅くなり過ぎない。この効果は、B層に先に熱が伝わるB層-A層-B層の構造を含むときに顕著になる。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対するUHMWPEの割合は、好ましくは45質量%未満、より好ましくは35質量%未満、よりさらに好ましくは25質量%未満である。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対するUHMWPEの割合が45%未満であることによって、残留応力による熱収縮の増加を抑制することができる。

【0033】

20

ポリオレフィン微多孔膜が、ポリオレフィンとして低密度ポリエチレン（LDPE）を含む場合、B層がLDPEを含むことが好ましい。B層がLDPEを含む場合、LDPEの量は、B層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上である。B層が低LDPEを含むことにより、シャットダウン温度やシャットダウン応答時間を下げることができる。この効果は、B層に先に熱が伝わるB層-A層-B層の構造を含むときに顕著になる。A層がLDPEを含んでもよい。A層がLDPEを含む場合、LDPEの量は、A層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下、よりさらに好ましくは10質量%以下である。A層がLDPEを含む場合、LDPEの割合を25質量%以下にすることにより、破断伸度や機械強度の低下を抑えることができる。この効果は、A層が基材として機械強度を担保するB層-A層-B層の構造を含むときに顕著になる。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対するLDPEの割合は、好ましくは25%質量以下、より好ましくは18質量%以下、よりさらに好ましくは13質量%以下である。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対するLDPEの割合が25質量%以下であることにより、過度な結晶性の低下を防ぎ、残留応力によって融点以下で非晶部が収縮することによる熱収縮の増加や、透過性やサイクル特性が低下するという問題を抑制することができる。この効果は、接着層を有するセパレータを電極と熱プレスにより融着させる工程を必要とするラミネート型二次電池用セパレータとして用いられた際に顕著である。

30

【0034】

40

A層およびB層に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量の下限値は、好ましくは5万以上、より好ましくは10万以上、さらに好ましくは15万以上、よりさらに好ましくは30万以上、最も好ましくは35万以上である。A層およびB層に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量の上限値は、好ましくは1000万以下、より好ましくは500万以下、さらに好ましくは100万以下、最も好ましくは80万以下である。A層およびB層に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量の範囲は、5万以上1000万以下であり、より好ましくは10万以上500万以下、最も好ましくは15万以上100万以下である。

ポリプロピレンの分子量が5万以上であることにより、ポリオレフィン微多孔膜のメルトインデックスが高くなり過ぎないため熱プレス時の熔融を防ぐことができる。また、釘

50

刺試験において優れた電池の短絡耐性を有するポリオレフィン微多孔膜を提供することができる。その理由としては、理論に限定されないが、破膜によって電池が短絡して電池の昇温が起きても、分子鎖の絡み合いにより溶融したセパレータの流動性が低いため、急激な絶縁性の低下を防ぐことができるからであると考えられる。このような過酷な条件における優れた電池の短絡耐性は、例えば、車載用電池用セパレータ等のより高度な安全性が求められる分野において有利である。

ポリプロピレンの分子量が1000万以下であることにより、延伸時の内部応力が大きくなり過ぎないため過度な熱収縮を抑えることができる。

また、ポリプロピレンの分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは30以下、さらに好ましくは24以下、最も好ましくは12以下である。ポリプロピレンの分子量分布が30以下であることにより、低分子量のポリプロピレン成分が少ないため、ポリエチレンとの混和性が良好になり、ポリプロピレンに由来するより高い耐熱性を有するポリオレフィン微多孔膜を得ることができる。

10

【0035】

A層およびB層に含まれるポリプロピレンはホモポリマーであることが好ましい。ホモポリマーの量は、ポリオレフィン微多孔膜全体のポリプロピレンの総質量に対して、好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは98質量%以上、最も好ましくは100質量%(全て)である。ホモポリマーが90質量%以上であることにより、短絡時の昇温による微多孔膜のさらなる溶融を抑制することができる。また、ホモポリマーは結晶性が高いため、可塑剤との相分離が進行しやすくなり、多孔性が良好で透過性の高い膜が得られる傾向にある。そのため、出力やサイクル特性に好ましい影響を与えることができる。さらに、ホモポリマーは非晶部が少ないため、融点以下の熱がかかった際や残留応力によって非晶部が収縮することによる熱収縮の増加を抑制することができる。また、非晶部の収縮によって透過性やサイクル特性が低下するという問題を抑制することができる。用途に限定されないが、この効果は、接着層を有するセパレータを電極と熱プレスにより融着させる工程を必要とするラミネート型二次電池用セパレータにおいて顕著である。

20

【0036】

ポリオレフィン微多孔膜の総厚みに対するB層の厚みの割合は、好ましくは10%以上50%以下、より好ましくは15%以上45%以下、更に好ましくは20%以上40%以下である。

30

【0037】

A層及びB層は、上記に挙げたポリオレフィンの他にも、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の樹脂を更に含んでもよい。

【0038】

〈GPC測定〉

ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定の積分曲線における分子量300万以上の分子の割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは9質量%以下、更に好ましくは8質量%以下であり、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上である。また、ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定の積分曲線における分子量3万以下の分子の割合は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2.8質量%以下であり、最も好ましくは2.5質量%以下であり、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上である。高分子量のポリエチレン成分が10質量%以下であると、ポリオレフィン微多孔膜の粘度が高くなりすぎず、シャットダウン機能を担保することができる。また、低分子量のポリエチレン成分が3.0質量%以下であると、熱プレス時にポリオレフィン微多孔膜が閉孔して透過性が低下することを抑制することができる。

40

【0039】

50

〈無機粒子〉

B層中の無機粒子の含有率は、好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満であり、無機粒子を含まないことが最も好ましい。無機粒子の含有量が5質量%未満であることにより、ガス発生による電池の膨れ等を効果的に抑制することができる。この効果は、外装体の変形を受けやすいラミネート型電池においてより顕著になる。また、無機粒子がB層中に5質量%以上存在すると、無機粒子が破断の起点になって伸度の低下が起こることによる機械的安全性の低下や、孔の均一性が乱れることによるサイクル特性の低下が起こりやすくなるため好ましくない。

【0040】

無機粒子は、特に限定されず、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄等の酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；並びにガラス繊維が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、電気化学的安定性の観点から、無機粒子としては、シリカ、アルミナ、及び硫酸バリウムからなる群から選択される少なくとも一つが好ましい。

【0041】

〈熱収縮率〉

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、MDに一定の荷重をかけた状態で測定される120℃でのTDの熱収縮率が10%以上40%以下であり、好ましくは15%以上35%以下、より好ましくは20%以上30%以下である。発明者らは、例えば、電極及びセパレータの積層体をMDに扁平状に捲回した捲回体を含むラミネート型電池では、セパレータがMDに捲回され、したがってMDに拘束された状態で熱プレスを受けることとなるため、上記のようにして測定されるTDの熱収縮が40%以下であることにより、接着プレス時に短絡が起こることを効果的に抑制することができること、また、熱収縮が10%以上であることにより、ポリオレフィン微多孔膜のたわみや電池成型不良を効果的に抑制することができることを見出した。また、一実施形態において、MDに保持された状態でのTD熱収縮が上記範囲であることにより、釘刺試験において電池の温度が上昇しても釘周辺の短絡部が広がりずらくなると推測されるため、電圧降下を緩やかにすることができる。

【0042】

〈メルトインデックス（MI）〉

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、190℃で21.6kgfの荷重下でのメルトインデックス（MI）が、好ましくは0.01g/10min以上3.0g/10min以下、より好ましくは0.05g/10min以上1.5g/10min以下、更に好ましくは0.1g/10min以上0.6g/10min以下、最も好ましくは0.12g/10min以上0.5g/10min以下である。メルトインデックスが0.1g/10min以上であると、熔融時の流動性が高くシャットダウン機能がより良好になる。メルトインデックスが0.6g/10min以下であれば、破膜によって電池が短絡して電池の昇温が起きても、熔融したセパレータの流動性が低いため、急激な絶縁性の低下を防ぐことができると推測されるため好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のMIは、用いるポリオレフィン原料の種類、割合、粘度平均分子量や分子量分布により制御することができる。

【0043】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、190℃で21.6kgfの荷重下でのA層のMIが、0.30g/10min以下であることが好ましく、0.26g/10min以下であることがより好ましく、0.22g/10min以下であることがさらに好まし

く、 $0.01\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが好ましく、 $0.03\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることがより好ましく、 $0.06\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることがさらに好ましい。A層のMIが $0.30\text{ g}/\text{min}$ 以下であることにより、短絡時に電池内の温度が上昇しても形状を保持して短絡面積の増加を抑制できるため、熱暴走を防ぐことができると推測される。

【0044】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、 190°C で 21.6 kgf の荷重下でのB層のMIが、 $0.3\text{ g}/\text{min}$ を超えることが好ましく、 $0.35\text{ g}/\text{min}$ を超えることがより好ましく、 $0.40\text{ g}/\text{min}$ を超えることがさらに好ましく、 $2.0\text{ g}/\text{min}$ 以下であることが好ましく、 $1.8\text{ g}/\text{min}$ 以下であることがより好ましく、 $1.6\text{ g}/\text{min}$ 以下であることがさらに好ましい。B層のMIが $0.3\text{ g}/\text{min}$ を超えることにより、短絡して電池内の温度が上昇した際に速やかに熔融してシャットダウンし、抵抗を増大させ、発熱を抑制することができると推測される。B層のMIが $2.0\text{ g}/\text{min}$ 以下であることにより、短絡して電池内の温度が上昇した際に熔融した樹脂が流動せず、短絡面積の増加を抑制することができると考えられる。

10

【0045】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、A層に対するB層のMIの比率（B層のMI/A層のMI）が 1.5 以上であることが好ましく、 1.8 以上であることがより好ましく、 2.1 以上であることがさらに好ましく、 20.0 以下であることが好ましく、 18.0 以下であることがより好ましく、 16.0 以下であることがさらに好ましい。A層に対するB層のMIの比率が 1.5 以上であることにより、短絡して電池内の温度が上昇した際に熔融したB層がA層の孔に侵入することで抵抗を増大させ、A層が形状を保持・支持することにより急激な電圧降下を抑制することができると推測される。A層に対するB層のMIの比率が 20.0 以下であることにより、A層とB層の界面の親和性を担保することができ、層構造を安定化させることができる。

20

【0046】

〈シャットダウン特性〉

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン応答時間が好ましくは8秒以上30秒以下、より好ましくは12秒以上22秒以下、更に好ましくは14秒以上20秒以下、より更に好ましくは16秒以上18秒以下である。本願明細書において、「シャットダウン応答時間」とは、実施例に記載のシャットダウン特性試験において、電気抵抗値が $10^2\ \Omega$ から $10^3\ \Omega$ に到達するまでの時間をいう。シャットダウン応答時間が12秒以上であると、熱プレス時に微多孔が閉孔して透過性が低下することを抑制することができる。シャットダウン応答時間が22秒以下であれば、車載用途として求められる安全性をより高めることができるため好ましい。

30

【0047】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン温度が好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 170°C 以下、更に好ましくは 150°C 以下であり、好ましくは 135°C 以上、より好ましくは 138°C 以上、よりさらに好ましくは 140°C 以上である。また、本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、破膜温度は 100°C 以上が好ましく、 130°C 以上がより好ましく、 150°C 以上がさらに好ましく、 170°C 以上がよりさらに好ましく、 170°C を超えることが最も好ましく、 300°C 以下が好ましく、 280°C 以下がより好ましい。本願明細書において「シャットダウン温度」とは、実施例に記載のシャットダウン特性試験において、微多孔性フィルムの電気抵抗の値が一旦 $10^3\ \Omega$ に達したときの温度値の小数点以下第一位を四捨五入した値をいう。本願明細書において、「破膜温度」とは、実施例に記載のシャットダウン特性試験において、シャットダウン後、さらに温度が上昇して、孔閉塞した膜が破膜し、電気抵抗値が再度 $10^3\ \Omega$ を下回る時の温度をいう。ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度が 150°C 以下であり、かつ破膜温度が 170°C を超えることにより、電池の内部短絡時の熱暴走を防止できるため好ましい。シャットダウン温度が 135°C 以上であることにより接着プレス時の透過性の低下を

40

50

防ぐことができる。

【0048】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚 $10\mu\text{m}$ あたりの突刺強度 ($\text{gf}/10\mu\text{m}$) が好ましくは $170\text{gf}/10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $180\text{gf}/10\mu\text{m}$ 以上、よりさらに好ましくは $190\text{gf}/10\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $1500\text{gf}/10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1300\text{gf}/10\mu\text{m}$ 以下である。突刺強度が $170\text{gf}/10\mu\text{m}$ 以上であることによりポリオレフィン微多孔膜を用いたラミネート電池を作成する際に、電極表面の凹凸に接触した際の微小な薄膜化や破膜を防ぐことができ、微短絡による電池不良を抑制することができる。用途に限定されないが、この効果は、接着層を有するセパレータを電極と熱プレスにより融着させる工程を必要とするラミネート型二次電池用セパレータにおいて顕著である。

10

【0049】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、透気度 ($\text{sec}/100\text{cc}$) が好ましくは $30\text{sec}/100\text{cc}$ 以上、より好ましくは $40\text{sec}/100\text{cc}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{sec}/100\text{cc}$ 以上であり、好ましくは $500\text{sec}/100\text{cc}$ 以下、より好ましくは $400\text{sec}/100\text{cc}$ 以下、さらに好ましくは $300\text{sec}/100\text{cc}$ 以下、よりさらに好ましくは $200\text{sec}/100\text{cc}$ 以下、最も好ましくは $100\text{sec}/100\text{cc}$ 以下である。透気度が $30\text{sec}/100\text{cc}$ 以上であることにより、電池の微小短絡を抑制することができる。透気度が $500\text{sec}/100\text{cc}$ 以下であることにより、電池の出力を担保することができる。

20

【0050】

〈引張破断強度及び引張伸度〉

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、TDの引張破断強度が好ましくは $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $3000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、更に好ましくは $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $2000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下である。TDの引張破断強度が $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上であると、電池が外力により変形したとき等にセパレータが破膜する可能性を低減することができる。TDの引張破断強度が $5000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下であると、残留応力を低くすることができる、熱収縮を抑制できるため好ましい。この効果は、外装体の変形を受けやすいラミネート型電池においてより顕著になる。

30

【0051】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、TDの引張伸度が好ましくは 10% 以上 500% 以下、より好ましくは 30% 以上 300% 以下、更に好ましくは 50% 以上 200% 以下である。TDの伸度が 10% 以上であると、電池が外力により変形したとき等にセパレータが破断する可能性を低減することができる。また、微小な異物が存在した状態でポリオレフィン微多孔膜と電極とを積層したときに生じる微小区間においてポリオレフィン微多孔膜が歪を受け、ピンホールが発生して、微短絡による電池不良を起こす可能性を低減することができる。TD伸度が 500% 以下であることにより、MDへ配向しすぎることなく、電池が外力により変形したとき等にセパレータの縦裂け (MDの裂け) を防止することができる。この効果は、外装体の変形を受けやすいラミネート型電池においてより顕著になる。

40

【0052】

〈その他の性質〉

ポリオレフィン微多孔膜は、電子伝導性が小さく、イオン伝導性を有し、有機溶媒に対する耐性が高く、かつ孔径の微細なものが好ましい。また、ポリオレフィン微多孔膜は、リチウムイオン二次電池用セパレータとして利用することができ、特にラミネート型リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に利用することができる。

【0053】

ポリオレフィン微多孔膜の厚みは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下、よりさらに

50

好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ポリオレフィン微多孔膜の厚みは、機械的強度の観点から $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、リチウムイオン二次電池の高容量化の観点から $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜全体の厚みは、例えば、ダイリップ間隔、延伸工程における延伸倍率等を制御することによって調整することができる。

【0054】

ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.70\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、高いイオン伝導性と耐電圧の観点から、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均孔径は、ポリオレフィンの組成比、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率を制御すること、並びにこれらを組み合わせることにより調整することができる。

10

【0055】

ポリオレフィン微多孔膜の気孔率は、好ましくは 25% 以上 95% 以下、より好ましくは 30% 以上 65% 以下、更に好ましくは 35% 以上 55% 以下である。ポリオレフィン微多孔膜の気孔率は、イオン伝導性向上の観点から 25% 以上であることが好ましく、耐電圧特性の観点から 95% 以下であることが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の気孔率は、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率を制御すること、並びにこれらを組み合わせることによって調整することができる。

20

【0056】

ポリオレフィン微多孔膜の粘度平均分子量 (M_v) は、好ましくは $30,000$ 以上 $12,000,000$ 以下、より好ましくは $50,000$ 以上 $2,000,000$ 以下、更に好ましくは $100,000$ 以上 $1,000,000$ 以下、最も好ましくは $500,000$ 以上 $900,000$ 以下である。粘度平均分子量が $30,000$ 以上であると、熔融成形の際のメルトテンションが大きくなり成形性が良好になると共に、重合体同士の絡み合いによって高強度なポリオレフィン微多孔膜が得られる傾向にあるため好ましい。粘度平均分子量が $12,000,000$ 以下であると、均一に熔融混練をすることが容易となり、シートの成形性、特に厚み安定性に優れる傾向にあるため好ましい。さらに、粘度平均分子量が $1,000,000$ 以下であると、二次電池用セパレータとして使用した際に、温度上昇時に孔が閉塞され易く、良好なフューズ機能が得られる傾向にあるため好ましい。

30

【0057】**《ポリオレフィン微多孔膜の製造方法》**

ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、特に制限はなく、既知の製造方法を採用することができる。例えば、以下の方法：

(1) ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを熔融混練してシート状に成形後、必要に応じて延伸した後、孔形成材を抽出することにより多孔化させる方法；

(2) ポリオレフィン樹脂組成物を熔融混練して高ドロワー比で押出した後、熱処理と延伸によってポリオレフィン結晶界面を剥離させることにより多孔化させる方法；

40

(3) ポリオレフィン樹脂組成物と無機充填材とを熔融混練してシート上に成形した後、延伸によってポリオレフィンと無機充填材との界面を剥離させることにより多孔化させる方法；

(4) ポリオレフィン樹脂組成物を溶解後、ポリオレフィンに対する貧溶媒に浸漬させてポリオレフィンを凝固させると同時に溶剤を除去することにより多孔化させる方法等が挙げられる。

【0058】

以下、ポリオレフィン微多孔膜を製造する方法の一例として、上記(1) ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを熔融混練してシート状に成形後、孔形成材を抽出する方法を

50

説明する。

【0059】

まず、A層に用いるポリオレフィン樹脂組成物と上記の孔形成材を溶融混練して、溶融混練物Aを得、B層に用いるポリオレフィン樹脂組成物と上記の孔形成材を溶融混練して、溶融混練物Bを得る。溶融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂及び必要によりその他の添加剤を押出機、ニーダー、ラボプラスミル、混練ロール、バンバリーミキサー等の樹脂混練装置に投入することで、樹脂成分を加熱溶融させながら任意の比率で孔形成材を導入して混練する方法が挙げられる。

【0060】

孔形成材としては、可塑剤、無機材、又はそれらの組み合わせを挙げることができる。

10

【0061】

可塑剤としては、特に限定されないが、ポリオレフィンの融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒を用いることが好ましい。このような不揮発性溶媒の具体例としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。なお、これらの可塑剤は、抽出後、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。さらに、好ましくは、樹脂混練装置に投入する前に、ポリオレフィン樹脂、その他の添加剤及び可塑剤を、予めヘンシェルミキサー等を用いて所定の割合で事前混練しておく。より好ましくは、事前混練においては、可塑剤はその一部のみを投入し、残りの可塑剤は、樹脂混練装置に適宜加温しサイドフィードしながら混練する。このような混練方法を用いることにより、可塑剤の分散性が高まり、後の工程で樹脂組成物と可塑剤との溶融混練物をシート状に延伸する際に、破膜することなく高倍率で延伸することができる傾向にある。

20

【0062】

可塑剤の中でも、流動パラフィンは、ポリオレフィン樹脂がポリエチレンやポリプロピレンの場合には、これらとの相溶性が高く、溶融混練物を延伸しても樹脂と可塑剤の界面剥離が起こり難く、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。

【0063】

ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材との比率は、これらを均一に溶融混練して、シート状に成形できる範囲であれば特に限定はない。例えば、ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とからなる組成物中に占める孔形成材の質量分率は、好ましくは20質量%以上、より好ましくは25質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、好ましくは38質量%以下、より好ましくは36質量%以下、さらに好ましくは34質量%以下である。孔形成材の質量分率が38質量%以下であると、溶融成形時のメルトテンションが成形性向上のために十分なものとなる傾向にある。また、混練時に過度な応力の増加による分子量の劣化を抑制することができ、ポリオレフィン微多孔膜のMIをより容易に制御することができる。一方、孔形成材の質量分率が20質量%以上であると、ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材との混合物を高倍率で延伸した場合でもポリオレフィン分子鎖の切断が起こらず、均一かつ微細な孔構造を形成し易く、強度も増加し易い。

30

【0064】

孔形成材として用いる無機材は、特に限定されず、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで用いられる。これらの中でも、電気化学的安定性の観点から、シリカ、アルミナ、チタニアが好ましく、抽出が容易である点から、シリカが特に好ましい。

40

50

【0065】

ポリオレフィン樹脂組成物中の孔形成材としての無機材の比率は、良好な隔離性を得る観点から、これらの合計質量に対して5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、高い強度を確保する観点から、99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましい。

【0066】

次に、樹脂組成物と孔形成材との溶融混練物A及びBを、溶融混練物B—溶融混練物A—溶融混練物Bの順に積層されたシート状に共成形して、シート状成形体を得る。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、溶融混練物を、Tダイ等を介してシート状に共押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方や、溶融混練物Aと溶融混練物BをTダイから別々に押出し、熱伝導体に接触させて冷却して成形したそれぞれのシートを、溶融混練物B—溶融混練物A—溶融混練物Bの順に積層する方法があげられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、熱伝導の効率が高いため、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むことは、熱伝導の効率がさらに高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上する傾向にあるためより好ましい。溶融混練物をTダイからシート状に共押出しする際のダイリップ間隔は、好ましくは200 μ m以上3,000 μ m以下、より好ましくは500 μ m以上2,500 μ m以下である。ダイリップ間隔が200 μ m以上であると、メヤニ等が低減され、スジや欠点など膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断などのリスクを低減することができる。一方、ダイリップ間隔が3,000 μ m以下であると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる。

【0067】

また、シート状成形体を圧延してもよい。圧延は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施することができる。圧延を施すことにより、特に表層部分の配向を増すことができる。圧延面倍率は1倍を超えて3倍以下であることが好ましく、1倍を超えて2倍以下であることがより好ましい。圧延倍率が1倍を超えると、面配向が増加し最終的に得られる多孔膜の膜強度が増加する傾向にある。一方、圧延倍率が3倍以下であると、表層部分と中心内部の配向差が小さく、膜の厚さ方向に均一な多孔構造を形成することができる傾向にある。

【0068】

次いで、シート状成形体から孔形成材を除去してポリオレフィン微多孔膜を得る。孔形成材を除去する方法としては、例えば、抽出溶剤にシート状成形体を浸漬して孔形成材を抽出し、十分に乾燥させる方法が挙げられる。孔形成材を抽出する方法はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。多孔膜の収縮を抑えるために、浸漬、乾燥の一連の工程中にシート状成形体の端部を拘束することが好ましい。また、多孔膜中の孔形成材残存量は多孔膜全体の質量に対して1質量%未満にすることが好ましい。

【0069】

孔形成材を抽出する際に用いられる抽出溶剤としては、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶媒で、かつ孔形成材に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン樹脂の融点より低いものを用いることが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヒドロフルオロエーテル、ヒドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。なお、これらの抽出溶剤は、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。また、孔形成材として無機材を用いる場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を抽出溶剤として用いることができる。

【0070】

また、上記シート状成形体、又はポリオレフィン微多孔膜を延伸することが好ましい。延伸は、上記シート状成形体から孔形成材を抽出する前に行ってもよい。また、上記シート状成形体から孔形成材を抽出したポリオレフィン微多孔膜に対して行ってもよい。さらに、上記シート状成形体から孔形成材を抽出する前と後の両方で行ってもよい。延伸方法としては、例えば、一軸延伸、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上、延伸の均一性、フューズ特性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。また面配向の制御容易性の観点からは逐次二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向し、最終的に得られるポリオレフィン微多孔膜が裂けにくくなり、高い突刺強度を有する傾向がある。

【0071】

ここで、同時二軸延伸とは、MD（微多孔膜連続成形の機械方向）の延伸とTD（微多孔膜のMDを90°の角度で横切る方向）の延伸が同時に施される延伸方法をいい、各方向の延伸倍率は異なってもよい。逐次二軸延伸とは、MD及びTDの延伸が独立して施される延伸方法をいい、MD又はTDに延伸がなされているときは、他方向は非拘束状態又は定長に固定されている状態とする。

【0072】

上記シート状成型体、又はポリオレフィン微多孔膜の延伸時の温度は、116℃以上であることが好ましく、118℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがさらに好ましい。また、延伸時の温度は、129℃以下であることが好ましく、127℃であることがより好ましく、125℃以下であることがさらに好ましい。延伸時の温度、特に二軸延伸時の温度が116℃以上であることによりポリオレフィン微多孔膜に十分な強度を与えることができる。また、過度な残留応力による熱収縮の増加を抑制することができる。延伸時の温度、特に二軸延伸時の温度が129℃以下であることにより、膜表面の溶融による孔径分布の荒れを防ぎ、電池の充放電を繰り返した時のサイクル性能を担保することができる。また、表面状態が均一になることにより、接着層を有する状態で電極と熱プレスした際に接着状態のムラができにくくなると推測されるため、好ましい。用途に限定されないが、この効果は、接着層を有するセパレータを電極と熱プレスにより融着させる工程を必要とするラミネート型二次電池用セパレータとして用いられた際に顕著である。

【0073】

延伸倍率は、面倍率で20倍以上100倍以下の範囲であることが好ましく、25倍以上70倍以下の範囲であることがより好ましく、30倍以上50倍以下であることがさらに好ましい。各軸方向の延伸倍率は、MDに4倍以上10倍以下、TDに4倍以上10倍以下の範囲であることが好ましく、MDに5倍以上8倍以下、TDに5倍以上8倍以下の範囲であることがより好ましく、MDに5倍以上7倍以下、TDに5倍以上7倍以下の範囲であることがさらに好ましい。総面積倍率が20倍以上であると、得られるポリオレフィン微多孔膜の強度が高まる傾向にある。一方、総面積倍率が100倍以下であると、残留応力が大きくなり過ぎないため過度な熱収縮を防ぐことができ、破断伸度の低下を防ぐことができ、さらに、過度な大孔径化を防ぐことができる。

【0074】

ポリオレフィン微多孔膜の収縮を抑制するために、延伸工程後、又はポリオレフィン微多孔膜形成後に熱処理を行い、熱固定することもできる。また、ポリオレフィン微多孔膜に、界面活性剤等による親水化処理、電離性放射線等による架橋処理等の後処理を行ってもよい。

【0075】

収縮を抑制する観点から、ポリオレフィン微多孔膜に熱処理を施して熱固定することが好ましい。熱処理の方法としては、物性の調整を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の延伸率で行う延伸操作、及び/又は延伸応力低減を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の緩和率で行う緩和操作が挙げられる。延伸操作を行った後に緩和操作を行っても構わない。これらの熱処理は、テンターやロール延伸機を用いて行うことができる。

10

20

30

40

50

【0076】

より高強度かつ高気孔率なポリオレフィン微多孔膜を得る観点から、延伸操作の倍率は、膜のMD及び／又はTDに、好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上であり、好ましくは2.3倍未満、より好ましくは2.0倍未満である。また、熱処理時にMDとTD両方に延伸を施す場合には、MDとTDの延伸倍率の積は好ましくは3.5倍未満、より好ましくは3.0倍未満である。熱処理時のMD及び／又はTDの延伸倍率が1.1倍以上であることにより、高気孔率化と低熱収縮化の効果を得ることができ、2.3倍以下であることにより過度な大孔径化や引張破断伸度の低下を防ぐことができる。熱処理時のMDとTDの延伸倍率の積が3.5倍未満であることにより、熱収縮の増加を抑制することができる。延伸時の歪速度は3%/sec以上15%/sec以下であることが好ましく、より好ましくは4%/sec以上13%/sec以下、最も好ましくは5%/sec以上11%/sec以下である。緩和操作は、膜のMD及び／又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MD、TD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。緩和率は、好ましくは1.0未満、より好ましくは0.97未満、更に好ましくは0.95未満であり、最も好ましくは0.90未満である。緩和率は膜品位の観点から、0.4以上であることが好ましく、0.6以上であることがより好ましく、0.8以上であることがさらに好まし。緩和時の歪速度の絶対値は0.4%/sec以上6.0%/sec以下であることが好ましく、より好ましくは0.5%/sec以上5.0%/sec以下、最も好ましくは0.6%/sec以上4.0%/sec以下である。緩和操作は、MD、TD双方で行ってもよいが、MD又はTDのいずれか一方にのみ行ってもよい。上記倍率および歪速度での延伸と緩和を行うことで、MDおよび／またはTDの熱収縮を適正な範囲に制御することができる。

10

20

【0077】

この可塑剤抽出後の延伸及び緩和操作は、好ましくはTDに行う。延伸及び緩和操作における温度は、B層に含まれるポリオレフィン樹脂の融点（以下、「Tm」ともいう。）の加重平均値－10℃から＋10℃以下であることが好ましく、より好ましくは加重平均値－9℃から＋5℃以下、よりさらに好ましくは加重平均値－8℃から＋1℃以下である。B層に複数のポリオレフィン樹脂を含む場合、融点の加重平均は、各原料の示差走査熱量（DSC）測定によって求められる融点と、B層に含まれる各原料の重量分率から求めることができる。延伸及び緩和操作における温度が上記範囲であると、透過性を維持したままTDの熱収縮率を好ましい範囲に制御することができる。

30

【0078】

〈接着層の形成〉

ラミネート型電池の変形やガス発生による膨れを防ぐため、ポリオレフィン微多孔膜表面に、熱可塑性樹脂を含む接着層を設けることができる。接着層に含まれる熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂；フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム；スチレン－ブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体及びその水素化物、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル等の融点及び／又はガラス転移温度が180℃以上の樹脂等が挙げられる。

40

50

【0079】

ポリオレフィン微多孔膜表面に接着層を形成する方法としては特に限定されず、特許第3839706号公報、特開2013-203894号公報または特表2015-512124号公報などに記載されている公知の方法を用いることができる。

【0080】

《ラミネート型リチウムイオン二次電池》

本実施形態のラミネート型リチウムイオン二次電池は、ラミネートフィルムで構成される外装体の中に、正極と負極とを本実施形態のポリオレフィン多孔膜を介して積層した構造を少なくとも一つ有する。

【0081】

ラミネートフィルムとしては、一般的には、金属箔と樹脂フィルムとを積層したフィルムが用いられ、例えば、外層樹脂フィルム／金属箔／内層樹脂フィルムの3層から構成されるラミネートフィルムが例示される。外層樹脂フィルムは、接触等により金属箔が損傷を受けることを防止するためのものであり、例えば、ナイロン、及びポリエステル等の樹脂が挙げられる。金属箔は、水分及びガスの透過を防ぐためのものであり、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス等の箔が挙げられる。内層樹脂フィルムは、内部に収納する電解液から金属箔を保護するとともに、加熱すると熔融接着して封口させるためのものであり、例えば、ポリオレフィン、酸変成ポリオレフィン等が挙げられる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例及び比較例により本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

【0083】

《試験及び評価方法》

〈ポリプロピレンの割合〉

ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリプロピレンの割合は、赤外分光法（IR）やラマン分光法により求めることができる。例えば、ポリエチレンに対するポリプロピレンの割合を算出するには、IRスペクトルのポリエチレン由来の 1473 cm^{-1} のピークとポリプロピレン由来の 1376 cm^{-1} のピークをそれぞれのマーカースバンドとして、ポリプロピレン含有量既知の試料から作成した検量線に基づいて、ポリプロピレンの割合を算出することができる。中間層（A層）と表面層（B層）とでポリプロピレンの割合が違えば、ATR-IR法で表面層のポリプロピレンの割合を算出する方法や、ポリオレフィン微多孔膜断面の顕微IRまたは顕微ラマン分光測定により、それぞれの層のポリプロピレンの割合を求める方法が挙げられる。

【0084】

〈ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）〉

・試料の調製

ポリオレフィン微多孔膜に無機粒子が含まれる場合は、90℃に加熱した苛性ソーダ中に30分間浸漬して無機粒子を除去した後、流水で3時間洗浄し、10時間乾燥させたものを試料とした。

試料を秤量し、濃度が 1 mg/ml になるように溶離液1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB）を加えた。高温溶解器を用いて、160℃で30分静置したのち、160℃で1時間揺動させ、試料がすべて溶解したことを目視で確認した。160℃のまま、0.5 μm フィルターでろ過し、ろ液をGPC測定試料とした。

・GPC測定

GPC装置として、Agilent社製のPL-GPC220（商標）を用い、東ソー（株）製のTSKgel GMHHR-H（20）HT（商標）の30cmカラム2本を使用し、上記で調整したGPC測定試料500 μl を測定機に注入し、160℃にてGPC測定を行った。

なお、標準物質として市販の分子量既知の単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成し

10

20

30

40

50

、求められた各試料のポリスチレン換算の分子量分布データを取得した。これより、各試料の分子量300万以上の分子の割合および分子量3万以下の分子の割合を得た。

【0085】

〈MDに一定の荷重をかけた状態でのTDの熱収縮率(%)〉

図2は、MDに一定の荷重をかけた状態でのTDの熱収縮率(%)の測定方法を説明するための模式図である。サンプル(1)をMDに130mm、TDに50mmの長方形に切り出し、短辺の片側を金枠や金属棒などに耐熱テープ(9)でしわが入らないように固定し、もう片方をサンプルのTD長よりも幅の広いクリップ(10)で挟み、クリップを下側にして垂下した。クリップに重りをぶら下げてMDに一定の荷重(11)を印加した。この時、テープ下端からクリップ上端までの距離が100mmになるように固定した。10
なお、上記サイズのサンプルが確保できない場合は、可能な限りTD長が50mmに近い形状にサンプルを切り出し、テープ下端からクリップ上端までの距離と、TDの長さとの比率が、上記と同様の比率(100mm/50mm)となるようにサンプルを設置した。また、セル捲回時の張力は膜の強度にしたがって強く設定することから、MDへの一定の荷重は、下記式に従って決定する。

荷重(gf) = 0.01 × サンプルの突刺強度(gf) × サンプルのTDの長さ(mm)

重りの付いたサンプルを120℃の温度に加熱してある熱風乾燥機に投入した。サンプルは、乾燥機の内壁等に付着しないように、かつサンプル同士が融着しないように設置した。5分後にサンプルを取り出し、重りをぶら下げた状態で室温まで冷却し、TDの長さ20
を求め、下記式に従って熱収縮率を算出した。

TDの熱収縮率(%) = (加熱前のTDの長さ(mm) - 加熱後のTDの長さ(mm)) / 加熱前のTDの長さ(mm) × 100

【0086】

〈メルトインデックス(MI)(g/10分)〉

JIS K7210:1999(プラスチック-熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト(MFR)及びメルトボリュームフローレイト(MVR))に従って、ポリオレフィン微多孔膜のメルトインデックス(MI)を測定した。190℃で21.6kgfの荷重を加えて、直径1mm、長さ10mmのオリフィスから10分で流出した樹脂量(g)を測定し、小数点以下第一位を四捨五入した値をMIとした。A層またはB層のメルトインデックスは、積層されたポリオレフィン微多孔膜の層を剥離することにより、それぞれ測定することができる。30

【0087】

〈シャットダウン特性〉

図1(A)に、シャットダウン応答時間、シャットダウン温度、及び破膜温度(メルトダウン温度)の測定装置の概略図を示す。符号1は微多孔性フィルムを示し、符号2A及び2Bは厚さ10μmのニッケル箔、符号3A及び3Bはガラス板をそれぞれ示す。符号4は電気抵抗測定装置(安藤電気製LCRメーター「AG-4311」(商標))を示し、ニッケル箔2A及び2Bと接続されている。符号5は熱電対を示し、温度計6と接続されている。符号7はデーターコレクターを示し、電気抵抗測定装置4及び温度計6と接続されている。符号8はオープンを示し、微多孔性フィルム1を加熱するものである。40

【0088】

さらに詳細に説明すると、図1(B)に示すようにニッケル箔2A上に微多孔性フィルム1を重ねて、縦方向(図中の矢印の方向)に「テフロン(登録商標)」テープ(図の斜線部)でニッケル箔2Aに固定した。微多孔性フィルム1には電解液として1mol/リットルのホウフッ化リチウム溶液(溶媒:プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/γ-ブチラクトン=1/1/2)が含まれているものを用いた。ニッケル箔2B上には図1(C)に示すように「テフロン(登録商標)」テープ(図の斜線部)を貼り合わせ、ニッケル箔2Bは、その中央部分に15mm×10mmの窓の部分を残してマスキングした。50

【0089】

ニッケル箔2Aとニッケル箔2Bとを、微多孔性フィルム1を挟むような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板3A、3Bによって2枚のニッケル箔を挟み込んだ。このとき、箔2Bの窓の部分と微多孔性フィルム1とが対向するように位置合わせした。2枚のガラス板3A、3Bは、市販のダブルクリップで挟むことにより固定した。熱電対5は「テフロン（登録商標）」テープでガラス板に固定した。

【0090】

このような測定装置で、オープン8により、微多孔性フィルム1、ニッケル箔2A、2B、ガラス板3A、3Bを加熱して、そのときの温度と、ニッケル箔2A、2B間の電気抵抗とを連続的に測定した。なお、温度は25℃から200℃まで2℃/分の速度にて昇温させ、電気抵抗値は1kHzの交流にて測定した。微多孔性フィルムの電気抵抗の値が一旦 $10^3 \Omega$ に達したときの温度値の小数点以下第一位を四捨五入した値をシャットダウン温度とした。その後、電気抵抗値が再び $10^3 \Omega$ を下回るときの温度を破膜温度とした。ただし、抵抗値が当初から $10^3 \Omega$ を超えている場合は、 $10^3 \Omega$ を下回るときの温度を破膜温度とした。電気抵抗値が $10^2 \Omega$ から $10^3 \Omega$ に到達するまでの時間をシャットダウン応答時間と定義した。

【0091】

〈TD引張試験〉

引張試験機（島津オートグラフAG-A型）を用いてTDの引張試験を行い、サンプル破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除し、TD引張破断強度（ kg/cm^2 ）とした。測定条件は、温度； $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度；40%、サンプル形状；幅10mm×長さ100mm、チャック間距離；50mm、引張速度；200mm/minである。

引張伸度（%）は、破断に至るまでの伸び量（mm）をチャック間距離（50mm）で除して、100を乗じることにより求めた。

【0092】

〈粘度平均分子量（Mv）〉

A STM-D4020に基づき、デカリン溶媒における135℃での極限粘度 $[\eta]$ （ dl/g ）を求めた。

ポリエチレンについては、次式により算出した。

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

ポリプロピレンについては、次式によりMvを算出した。

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

【0093】

〈融点（℃）〉

示差走査熱量（DSC）測定装置「DSC-60」（島津製作所社製）を用いて、10℃/minの速度で室温から200℃まで昇温（第一昇温過程）したのち、10℃/minで30℃まで降温（第一降温過程）したのち、再度200℃まで10℃/minの速度で昇温した際の第二昇温過程での吸熱ピークの極小点の温度を融点とした。得られた値の小数点以下第一位を四捨五入した値を、融点とした。ポリオレフィンの種類が複数ある場合はそれぞれの異なる吸熱ピークの極小点を融点とした。一般的に、ポリエチレンの融点は120℃から140℃、ポリプロピレンの融点は140℃から170℃の範囲に吸熱ピークとして現れる。

【0094】

〈膜厚（μm）〉

微小測厚器（東洋精機製 タイプKBM）を用いて、室温23℃、湿度40%の雰囲気下で測定した。端子径5mmφの端子を用い、44gfの荷重を印加して測定した。

【0095】

〈気孔率（%）〉

10cm×10cm角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積（ cm^3 ）と質量（g）を求め、それらと密度（ g/cm^3 ）より、次式を用いて気孔率を計算した。

気孔率 (%) = (体積 - 質量 / 密度) / 体積 × 100

【0096】

〈透気度 (sec / 100cc)〉

J I S P-8117に準拠し、東洋精器(株)製のガーレー式透気度計、G-B2(商標)を用いて温度23℃、湿度40%の雰囲気下でポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度を測定し透気度とした。

【0097】

〈突刺強度 (gf)〉

カトーテック製のハンディー圧縮試験器KES-G5(商標)を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーで微多孔膜を固定した。次に固定された微多孔膜の中央部を、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/secで、温度23℃、湿度40%の雰囲気下にて突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として生の突刺強度(gf)を得た。

【0098】

〈釘刺し評価〉

以下の手順a～cにより、正極、負極、及び非水電解液を調整した。

a. 正極の作製

正極活物質としてニッケル、マンガン、コバルト複合酸化物(NMC)(Ni:Mn:Co=1:1:1(元素比)、密度4.70g/cm³)を90.4質量%、導電助材としてグラファイト粉末(KS6)(密度2.26g/cm³、数平均粒子径6.5μm)を1.6質量%及びアセチレンブラック粉末(AB)(密度1.95g/cm³、数平均粒子径48nm)を3.8質量%、並びにバインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)(密度1.75g/cm³)を4.2質量%の比率で混合し、これらをN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを、正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて塗布し、130℃において3分間乾燥した後、ロールプレス機を用いて圧縮成形することにより、正極を作製した。この時の正極活物質塗布量は109g/m²であった。

b. 負極の作製

負極活物質としてグラファイト粉末A(密度2.23g/cm³、数平均粒子径12.7μm)を87.6質量%及びグラファイト粉末B(密度2.27g/cm³、数平均粒子径6.5μm)を9.7質量%、並びにバインダとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4質量%(固形分換算)(固形分濃度1.83質量%水溶液)及びジエンゴム系ラテックス1.7質量%(固形分換算)(固形分濃度40質量%水溶液)を精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ12μmの銅箔の片面にダイコーターで塗布し、120℃において3分間乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより、負極を作製した。この時の負極活物質塗布量は52g/m²であった。

c. 非水電解液の調製

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:2(体積比)の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させることにより、非水電解液を調製した。

d. 接着層の形成

以下の手順により、実施例及び比較例で得られたポリオレフィン微多孔膜上に、接着層を形成した。

攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水64部とベレックスSS-L(花王製アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム固形分45%)0.25部とを投入した。さらに、反応容器の温度を80℃に保ったまま、過硫酸アンモニウム(2%水溶液)を0.15部、上記反応容器に添加した。

添加した5分後に、以下のとおり作製した乳化液を、滴下槽から上記反応容器に150分かけて滴下した。

10

20

30

40

50

乳化液の作製：

メタクリル酸メチル（MMA）24部、アクリル酸ブチル（BA）34部、アクリル酸（AA）1.5部、n-ドデシルメルカプタン（nDDM）0.1部、ペレックスSSL1.5部、過硫酸アンモニウム0.15部、および水69部を、ホモキサーにより6000rpmで5分間混合して乳化液を作製した。

乳化液滴下終了後、反応容器の温度を80℃に保ったまま60分維持し、その後室温まで冷却した。次に、上記反応容器に25%アンモニア水溶液を添加してpHを8.0に調整し、さらに水を加え、固形分含有率を40質量%に調整し、接着塗工液としてのアクリルエマルジョンを得た。

得られた接着塗工液7.5質量部を92.5質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去した。さらに、もう片面も同様にして塗布液を塗工し、乾燥させることにより、接着層を有する蓄電デバイス用セパレータを得た。

e. 電池作製

上記a～cで得られた正極、負極、及び非水電解液、並びに上記dで得られたセパレータを使用して、電流値1A（0.3C）、終止電池電圧4.2Vの条件で3時間定電流定電圧（CCCV）充電したサイズ100mm×60mm、容量3Ahのラミネート型二次電池を作製した。

f. 釘刺し評価

ラミネート型二次電池を、防爆ブース内の鉄板上に静置した。ラミネート型二次電池の中央部に、直径2.5mmの鉄製釘を、25℃前後の環境下で、3mm/秒の速度で貫通させ、釘は貫通した状態で維持した。ラミネート型二次電池の表面温度を測定し、その最高到達温度に基づいて以下のように評価した。

A：40℃以下

B：40℃より高く50℃以下

C：50℃より高く80℃以下

D：80℃より高く100℃以下

E：100℃より高い、または発火、爆発

【0099】

〈サイクル試験〉

上記の手順a～cにより、正極、負極、及び非水電解液を調整し、上記手順dにより、実施例及び比較例で得られたポリオレフィン微多孔膜上に、接着層を形成した。

e. 電池作製

各実施例及び比較例で得られたセパレータを24mmφ、正極及び負極をそれぞれ16mmφの円形に切り出した。正極と負極の活物質面とが対向するように、負極、セパレータ、正極の順に重ね、プレス又はヒートプレスをして、蓋付きステンレス金属製容器に收容した。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミニウム箔と、それぞれ接していた。この容器内に上記非水電解液を0.2ml注入して密閉することにより、容量3mAhの簡易電池を組み立てた。

f. サイクル試験

実施例及び比較例で得たセパレータをそれぞれ使用し、上記手順eで得られた簡易電池を用いて、以下の手順でサイクル特性の評価を行った。

（1）前処理

上記簡易電池を、1/3Cの電流値で電圧4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vの定電圧充電を8時間行い、その後1/3Cの電流で3.0Vの終止電圧まで放電を行った。次に、1Cの電流値で電圧4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vの定電圧充電を3時間行い、更に1Cの電流で3.0Vの終止電圧まで放電を行った。最後に1Cの電流値で4.2Vまで定電流充電をした後、4.2Vの定電圧充電を3時間行った。なお、1Cとは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表す。

（2）サイクル試験

上記前処理を行った電池を、温度 25℃の条件下で、放電電流 1 C で放電終止電圧 3 V まで放電を行った後、充電電流 1 C で充電終止電圧 4.2 V まで充電を行った。これを 1 サイクルとして充放電を繰り返した。そして、初期容量（第 1 回目のサイクルにおける容量）に対する 200 サイクル後の容量保持率を用いて、以下の基準でサイクル特性を評価した。

（３）サイクル特性の評価基準

- A：90%以上100%以下の容量保持率
- B：85%以上90%未満の容量保持率
- C：80%以上85%未満の容量保持率
- D：80%未満の容量保持率

10

【0100】

〈ガス発生試験〉

ラミネートシートを一定サイズに切り出し、インパルスシーラーによりパック状（6 cm×8 cm）にした（以下、「ラミパック」という。）。10 cm×10 cmに裁断したポリオレフィン微多孔膜3枚を折りたたんでラミパックに挿入し、80℃にて12時間真空乾燥させた。電解液（LIPASTE-E2MEC/PF1：富山薬品工業製）0.4 mLを入れてラミパックの開口部をシーラーによりシールした。

これを85℃に設定したオーブンに3日間保存し、試験前後の重量を測定し、アルキメデス法により容積を算出した。重量は水の密度（20℃：0.9982 g/cm³）にて換算した。（アルキメデス法：F=-ρVg）

20

ガス発生量＝試験後容積－試験前容積

各ポリオレフィン微多孔膜につき2回の測定を行い、そのガス発生量の平均値が1.2 mL以上のものをC、0.8 mL以上1.2 mL未満のものをB、0.8 mL未満のものをAとした。

【0101】

〈接着処理での不良発生率〉

正極及び負極を、ポリオレフィン微多孔膜を介して積層し、これを扁平状に捲回して捲回積層体を作製し、回積層体をラミネートフィルム内に入れた。これを、圧力1.0 MPa、100℃で3分間プレスした際に、不良（反り、シワ、及び端面ずれ）が発生する頻度を目視で検査し、以下のように評価した。

30

- A：0/10個に不良あり（不良なし）
- B：1/10個に不良あり
- C：2/10個に不良あり
- D：3/10以上に不良あり

【0102】

《実施例1》

〈ポリオレフィン微多孔膜の製造〉

二種三層積層構造（B層－A層－B層）のポリオレフィン微多孔膜を、以下の手順で作製した。表面層（B層）の樹脂組成は、融点135℃、粘度平均分子量60万、分子量分布6.0のポリエチレン80重量部、及び融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のホモポリマーポリプロピレン20重量部であった。中間層（A層）の樹脂組成は、粘度平均分子量60万、分子量分布6.0のポリエチレン100重量部であった。各層の樹脂組成に、酸化防止剤として、0.3重量部のテトラキス（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）メタンを混合した。得られた各混合物を、それぞれ、口径25 mm、L/D=48の二軸押出機にフィーダーを介して投入した。更に孔形成材として流動パラフィン（37.78℃における動粘度75.90 cSt）200重量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、200℃、200 rpmの条件で混練し、押出機先端に設置した二種三層で共押出可能なTダイから表面層の合計厚みと中間層の厚みとの比が40：60となるように押出した。押出後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.3 mmの

40

50

シートを成形した。このシートを同時二軸延伸機で124℃の条件で7×7倍に延伸した後、塩化メチレンに浸漬して流動パラフィン抽出除去した。その後、シートを乾燥し、テンター延伸機により120℃の条件で幅方向(TD)に歪速度9.0%/secで1.5倍延伸した。その後、この延伸シートを133℃の条件で横延伸後の幅から0.9倍になるように歪速度2.0%/secで幅方向(TD)に緩和する熱処理を行い、表面層(B層)の二層が同一の組成で、中間層(A層)が異なる組成の二種三層積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0103】

《実施例2》

Tダイからの押出時に表面層の合計厚みと中間層の厚みとの比が20:80となるように押出したこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

10

【0104】

《実施例3》

表面層(B層)の樹脂組成をポリエチレン95重量部、ポリプロピレン5重量部としたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0105】

《実施例4》

表面層(B層)の樹脂組成をポリエチレン73重量部、ポリプロピレン27重量部とし、緩和処理時の温度を138℃としたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

20

【0106】

《実施例5》

中間層(A層)の樹脂組成を、融点135℃、粘度平均分子量60万、分子量分布6.0のポリエチレン98重量部、及び融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のポリプロピレン2重量部としたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0107】

《実施例6》

表面層(B層)に、融点135℃、粘度平均分子量70万、分子量分布3.0のポリエチレン、及び融点165℃、粘度平均分子量40万、分子量分布6.0のホモポリマーポリプロピレンを使用し、中間層(A層)に、融点135℃、粘度平均分子量70万、分子量分布3.0のポリエチレンを使用し、テンター延伸機での延伸時の歪速度を12.0%/sec、緩和処理を、歪速度0.5%/sec、温度132℃で行ったこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

30

【0108】

《実施例7》

表面層(B層)の樹脂組成を、融点135℃、粘度平均分子量60万、分子量分布6.0のポリエチレン78重量部、及び融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のポリプロピレン19重量部、平均一次粒径が15nmであるシリカ「DM10C」(商標、トクヤマ社製。ジメチルジクロロシランで疎水処理実施)を3重量部とし、緩和処理時の温度を140℃としたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

40

【0109】

《実施例8》

表面層(B層)に、融点135℃、粘度平均分子量50万、分子量分布6.0のポリエチレン、及び融点155℃、粘度平均分子量20万、分子量分布6.0のホモポリマーポリプロピレンを使用し、中間層(A層)に、融点135℃、粘度平均分子量50万、分子量分布6.0のポリエチレンを使用し、テンター延伸機での延伸時の歪速度を4.0%/sec、緩和処理を、歪速度3.5%/sec、温度138℃で行ったこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

50

【0110】

《実施例9》

表面層（B層）に、融点135℃、粘度平均分子量70万、分子量分布6.0のポリエチレン70重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン20重量部、融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のホモポリマーポリプロピレン10重量部を使用し、中間層（A層）に、融点135℃、粘度平均分子量70万、分子量分布6.0のポリエチレンを使用し、流動パラフィン300重量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、表面層の合計厚みと中間層の厚みとの比が35:65となるように押出し、押出後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.7mmのシートを成形した以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

10

【0111】

《実施例10》

中間層（A層）に、融点135℃、粘度平均分子量200万、分子量分布7.0のポリエチレン40重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン60重量部を使用した以外は実施例9と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0112】

《実施例11》

表面層（B層）に、融点135℃、粘度平均分子量70万、分子量分布6.0のポリエチレン70重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン15重量部、融点130℃、粘度平均分子量15万、分子量分布5.0の低密度ポリエチレン（LDPE）15重量部、融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のホモポリマーポリプロピレン5重量部を使用した以外は実施例10と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

20

【0113】

《実施例12》

中間層（A層）に、融点135℃、粘度平均分子量200万、分子量分布7.0のポリエチレン45重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン45重量部、粘度平均分子量15万、分子量分布5.0の低密度ポリエチレン（LDPE）10重量部を使用した以外は実施例11と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

30

【0114】

《実施例13》

表面層（B層）に、融点135℃、粘度平均分子量70万、分子量分布6.0のポリエチレン75重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン20重量部、融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のホモポリマーポリプロピレン5重量部を使用した以外は実施例12と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0115】

《実施例14》

二種二層で共押出可能な積層ダイを使用した以外は実施例10と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を作製することで、二種二層積層構造（A層－B層）のポリオレフィン微多孔膜を得た。

40

【0116】

《実施例15》

三種五層積層構造（B層－C層－A層－C層－B層）のポリオレフィン微多孔膜を、以下の手順で作製した。A層の樹脂組成は、融点135℃、粘度平均分子量200万、分子量分布7.0のポリエチレン40重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン60重量部であった。酸化防止剤として、0.3重量部のテト

50

ラキスー（メチレンー３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタンを混合した。得られた混合物を、口径２５mm、L/D＝４８の二軸押出機にフィーダーを介して投入した。更に孔形成材として流動パラフィン（３７．７８℃における動粘度７５．９０cSt）３００重量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、２００℃、２００rpmの条件で混練し、押出機先端に設置したＴダイから押出した。押出後、ただちに２５℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ０．４mmの単層シートを成形した。Ｂ層の樹脂組成は融点１３５℃、粘度平均分子量７０万、分子量分布６．０のポリエチレン７０重量部、融点１３５℃、粘度平均分子量２５万、分子量分布６．０のポリエチレン２０重量部、融点１６０℃、粘度平均分子量４０万、分子量分布１０．０のホモポリマーポリプロピレン１０重量部を使用し、Ａ層と同様の条件で０．４mmの単層シートを成型した。Ｃ層の樹脂組成は融点１３５℃、粘度平均分子量５０万、分子量分布６．０のポリエチレン９０重量部、及び融点１６０℃、粘度平均分子量４０万、分子量分布１０．０のホモポリマーポリプロピレン１０重量部を使用し、Ａ層と同様の条件で０．４mmの単層シートを成型した。得られた３種類の単層シートをＢ層－Ｃ層－Ａ層－Ｃ層－Ｂ層の三種五層積層構造になるように重ね、同時二軸延伸以降は実施例１と同様の条件で三種五層積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜を得た。

10

【０１１７】

《実施例１６》

中間層（Ａ層）に、融点１３５℃、粘度平均分子量２００万、分子量分布７．０のポリエチレン４０重量部、融点１３５℃、粘度平均分子量７０万、分子量分布６．０のポリエチレン３０重量部、融点１３５℃、粘度平均分子量２５万、分子量分布６．０のポリエチレン３０重量部を使用した以外は実施例１０と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

20

【０１１８】

《実施例１７》

表面層（Ｂ層）に、融点１３５℃、粘度平均分子量７０万、分子量分布６．０のポリエチレン４０重量部、融点１３５℃、粘度平均分子量２５万、分子量分布６．０のポリエチレン２０重量部、融点１３０℃、粘度平均分子量１５万、分子量分布５．０の低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）３０重量部、融点１６０℃、粘度平均分子量４０万、分子量分布１０．０のホモポリマーポリプロピレン１０重量部を使用した以外は実施例１６と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

30

【０１１９】

《実施例１８》

表面層（Ｂ層）に、融点１３５℃、粘度平均分子量２００万、分子量分布７．０のポリエチレン８重量部、融点１３５℃、粘度平均分子量７０万、分子量分布６．０のポリエチレン７２重量部、融点１３５℃、粘度平均分子量２５万、分子量分布６．０のポリエチレン１５重量部、融点１６０℃、粘度平均分子量４０万、分子量分布１０．０のホモポリマーポリプロピレン５重量部を使用した以外は実施例１６と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

40

【０１２０】

《実施例１９》

表面層（Ｂ層）に含まれるポリプロピレンを、融点１６０℃、粘度平均分子量１００万、分子量分布１０．０のホモポリマーポリプロピレンとした以外は実施例９と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【０１２１】

《比較例１》

単層（Ａ層のみ）のポリオレフィン微多孔膜を、以下の手順で作製した。樹脂組成は、融点１３５℃、粘度平均分子量５０万、分子量分布６．０のポリエチレン９０重量部、及び融点１６０℃、粘度平均分子量４０万、分子量分布１０．０のホモポリマーポリプロピレン１０重量部であった。酸化防止剤として、０．３重量部のテトラキスー（メチレンー

50

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)メタンを混合した。得られた混合物を、口径25mm、 $L/D=48$ の二軸押出機にフィーダーを介して投入した。更に孔形成材として流動パラフィン(37.78℃における動粘度75.90cSt)200重量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、200℃、200rpmの条件で混練し、押出機先端に設置したTダイから押出した。押出後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.3mmのシートを成形した。このシートを同時二軸延伸機で118℃の条件で7×7倍に延伸した後、塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。その後、シートを乾燥し、テンター延伸機により120℃の条件で幅方向(TD)に歪速度17.0%/secで1.5倍延伸した。その後、この延伸シートを133℃の条件で横延伸後の幅から0.9倍になるように歪速度0.3%/secで幅方向(TD)に緩和する熱処理を行い、単層のポリオレフィン微多孔膜を得た。

10

【0122】

《比較例2》

124℃で二軸延伸を行い、テンター延伸機での延伸時の歪速度を7.0%/sec、緩和処理を、歪速度0.9%/secで行ったこと以外は比較例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0123】

《比較例3》

表面層(B層)の樹脂組成をポリエチレン60重量部、ポリプロピレン40重量部とし、緩和処理時の温度を137℃とした以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

20

【0124】

《比較例4》

表面層(B層)の樹脂組成をポリエチレン20重量部、ポリプロピレン80重量部とし、緩和処理時の温度を140℃とした以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0125】

《比較例5》

表面層(B層)の樹脂組成を、融点135℃、粘度平均分子量60万、分子量分布6.0のポリエチレン24重量部、及び融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のポリプロピレン6重量部、平均一次粒径が15nmであるシリカ「DM10C」(商標、トクヤマ社製。ジメチルジクロロシランで疎水処理実施)を70重量部とし、Tダイからの押出時に表面層の合計厚みと中間層の厚みとの比が25:75となるように押出し、緩和処理時の温度を145℃としたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

30

【0126】

《比較例6》

表面層及び中間層に含まれるポリエチレンとして、融点135℃、粘度平均分子量90万、分子量分布6.0のポリエチレンを使用したこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

40

【0127】

《比較例7》

実施例1における表面層の樹脂組成と中間層の樹脂組成を入れ替えたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0128】

《比較例8》

表面層及び中間層に含まれるポリエチレンとして、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレンを使用し、押出機に注入する流動パラフィンを樹脂100重量部に対して150重量部とし、Tダイからの押出時に表面層の合計厚みと中間

50

層の厚みとの比が36:64となるように押出し、緩和処理時の温度を120℃としたこと以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0129】

《比較例9》

融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレンを38.8重量部、及び融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のポリプロピレン1.2重量部、流動パラフィン60重量部%を先端にTダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ18μmの微多孔膜Bを作製した。また、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレンを45.0重量部、流動パラフィン55.0重量部%を先端にTダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートをMDに8倍、TDに8倍延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ18μmの微多孔膜Aを作製した。微多孔膜B/微多孔膜A/微多孔膜Bの形態に3枚積層し、110℃に加熱された数本のロールを通して縦方向に3倍延伸し、その後122℃に加熱された数本のロールを通して熱処理を行い3枚積層した縦延伸膜を作製した。続いて、縦延伸膜を118℃に加熱されたテンターにて横方向に歪速度4%/secで2倍に延伸し、続いて同テンター内の128℃に加熱された領域にて熱処理しながら歪速度0.7%/secで延伸後の幅から0.9倍まで強制的に緩和させて厚さ10μmのB/A/B型の3枚積層微多孔膜を作製した。

【0130】

《比較例10》

微多孔膜Aの樹脂組成を融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン22.5重量部、粘度平均分子量15万、分子量分布5.0の低密度ポリエチレン(LDPE)22.5重量部、流動パラフィン55重量部%、微多孔膜Bの樹脂組成を融点135℃、粘度平均分子量200万、分子量分布7.0のポリエチレン24重量部、融点160℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のホモポリマーポリプロピレン16重量部、流動パラフィン60重量部%を使用し、流動パラフィン抽出前の同時二軸延伸倍率をMDに8倍、TDに8倍とし、流動パラフィン抽出後の横延伸時の歪速度を16.0%/sec、横延伸後の緩和を125℃、歪速度を2.8%/secとした以外は比較例9と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0131】

《比較例11》

表面層(B層)に、融点135℃、粘度平均分子量200万、分子量分布7.0のポリエチレン10重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン87重量部、及び融点155℃、粘度平均分子量10万、分子量分布3.0のランダムポリマーポリプロピレン3重量部を使用し、中間層(A層)に、融点135℃、粘度平均分子量200万、分子量分布7.0のポリエチレン18重量部、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン82重量部を使用し、同時二軸延伸を118℃で倍率をMD5倍、TD5倍とし、テンター延伸機でのTD延伸温度を126℃、歪速度4.0%/secで倍率1.3倍とし、緩和処理を、126℃で歪速度3.0%/secでTD延伸後から0.92倍としたこと以外は実施例9と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0132】

《比較例12》

表面層(B層)に、融点135℃、粘度平均分子量25万、分子量分布6.0のポリエチレン97重量部、及び融点162℃、粘度平均分子量40万、分子量分布10.0のホモポリマーポリプロピレン3重量部を使用し、中間層(A層)に、融点135℃、粘度平

均分子量 200 万、分子量分布 7.0 のポリエチレン 20 重量部、融点 135℃、粘度平均分子量 25 万、分子量分布 6.0 のポリエチレン 80 重量部を使用し、同時二軸延伸温度を 117℃とし、テンター延伸機での TD 延伸を倍率 1.4 倍とし、緩和処理を行わなかったこと以外は比較例 11 と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0133】

《比較例 13》

表面層 (B 層) に、融点 135℃、粘度平均分子量 25 万、分子量分布 6.0 のポリエチレン 92 重量部、及び融点 155℃、粘度平均分子量 10 万、分子量分布 3.0 のランダムポリマーポリプロピレン 8 重量部を使用し、中間層 (A 層) に、融点 135℃、粘度平均分子量 200 万、分子量分布 7.0 のポリエチレン 30 重量部、融点 135℃、粘度平均分子量 25 万、分子量分布 6.0 のポリエチレン 70 重量部を使用し、同時二軸延伸温度を 115℃とし、テンター延伸機での緩和処理を、124℃で TD 延伸後から 0.86 倍としたこと以外は比較例 12 と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

10

【0134】

《比較例 14》

表面層 (B 層) に、融点 135℃、粘度平均分子量 70 万、分子量分布 6.0 のポリエチレン 80 重量部、及び融点 160℃、粘度平均分子量 160 万、分子量分布 10.0 のホモポリマーポリプロピレン 20 重量部を使用し、中間層 (A 層) に、融点 135℃、粘度平均分子量 200 万、分子量分布 7.0 のポリエチレン 40 重量部、融点 135℃、粘度平均分子量 70 万、分子量分布 6.0 のポリエチレン 60 重量部を使用し、テンター延伸機での TD 延伸温度を 124℃で歪速度を 20%/sec とし、緩和処理を行わなかったこと以外は比較例 13 と同様の条件でポリオレフィン微多孔膜を得た。

20

【0135】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
膜厚 (μm)		10	10	10	10	10	10	10	8	9	10
気孔率 (%)		50	49	46	48	49	48	52	40	46	49
透気度 (秒)		80	80	90	90	100	110	90	100	80	85
突刺強度 (gf)		250	250	210	270	240	300	210	170	270	290
積層構造		B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
表層 (B層)	厚み割合 (%)	40	20	40	40	40	40	40	40	35	35
	PP含有量 (wt%)	20	20	5	27	20	20	20	20	10	10
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
中間層 (A層)	厚み割合 (%)	60	80	60	60	60	60	60	60	65	65
	PP含有量 (wt%)	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GPC	300万以上の割合 (%)	8	8	9	8	8	4	8	8	8	13
	3万以下の割合 (%)	2	2	1.5	2.5	2	1	2	2.5	2.5	2.3
MD定荷重 TD熱収縮 (%)		30	32	23	34	30	38	23	16	22	24
メルト インデックス (g/ 10min)	全体	0.30	0.28	0.26	0.38	0.32	0.18	0.35	0.70	0.27	0.24
	A層	0.25	0.25	0.25	0.25	0.30	0.15	0.25	0.60	0.22	0.20
	B層	0.70	0.70	0.35	1.10	0.70	0.50	0.90	1.80	0.45	0.45
	MI比率 B/A	2.80	2.80	1.40	4.40	2.33	3.33	3.60	3.00	2.05	2.25
シャットダウン 応答時間 (sec)		18	17	15	20	23	21	19	13	16	15
シャットダウン温度 (°C)		141	140	140	142	145	144	140	133	140	139
メルトダウン温度 (°C)		181	176	165	195	180	180	180	155	185	185
引張試験 TD	破断強度 (kgf/cm ²)	1000	950	900	1100	1050	1200	1700	700	1200	1300
	破断伸度 (%)	65	75	110	45	60	80	50	45	85	95
釘刺し試験		B	B	C	C	C	C	C	C	B	A
ガス発生		A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
サイクル試験		B	B	C	B	B	B	A	C	B	B
接着プロセスの 不良発生率		A	A	B	B	A	C	C	C	A	A

【0136】

【表 2】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
膜厚 (μm)		10	10	11	10	16	10	10	10	10
気孔率 (%)		48	48	50	49	49	47	47	48	47
透気度 (秒)		80	80	85	80	145	95	95	90	85
突刺強度 (gf)		250	240	250	260	460	280	280	310	280
積層構造		B/A/B	B/A/B	B/A/B	A/B	B/C/A/C/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
表層 (B層)	厚み割合 (%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	PP含有量 (wt%)	5	5	5	10	10	10	10	5	10
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
中間層 (A層)	厚み割合 (%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	PP含有量 (wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GPC	300万以上の割合 (%)	13	13	13	13	8	13	13	14	8
	3万以下の割合 (%)	2.3	2.3	1.5	2.3	2.7	2.3	3.4	1.3	2.4
MD定荷重 TD熱収縮 (%)		27	29	26	35	30	36	38	34	34
メルト インデックス (g/ 10min)	全体	0.25	0.23	0.20	0.25	0.43	0.15	0.51	0.20	0.24
	A層	0.20	0.17	0.17	0.20	0.20	0.09	0.09	0.17	0.22
	B層	0.45	0.45	0.35	0.45	0.45	0.45	1.40	0.28	0.39
	MI比率 B/A	2.25	2.65	2.06	2.25	2.25	5.00	15.56	1.65	1.77
シャットダウン 応答時間 (sec)		13	12	13	15	14	18	16	16	18
シャットダウン温度 (°C)		137	137	139	141	143	143	140	141	142
メルトダウン温度 (°C)		175	175	185	172	175	185	180	190	195
引張試験 TD	破断強度 (kgf/cm ²)	1050	1000	1100	1250	1150	1400	1300	1200	1250
	破断伸度 (%)	90	85	90	90	65	95	85	85	80
釘刺し試験		A	B	B	C	C	B	C	C	B
ガス発生		A	A	A	A	A	A	A	A	A
サイクル試験		C	C	B	C	C	B	C	B	B
接着プロセスの 不良発生率		A	B	A	C	B	B	C	B	B

【0137】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
膜厚 (μm)		8	9	10	10	10	9	10	10	10
気孔率 (%)		42	47	48	47	48	46	47	52	50
透気度 (秒)		130	70	120	170	120	100	90	110	60
突刺強度 (gf)		420	150	290	310	100	320	220	400	150
積層構造		単層 (A)	単層 (A)	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
表層 (B層)	厚み割合 (%)	0	0	40	40	25	40	40	36	67
	PP含有量 (wt%)	—	—	40	80	20	20	0	20	3
	無機含有率 (wt%)	—	—	0	0	70	0	0	0	0
中間層 (A層)	厚み割合 (%)	100	100	60	60	75	60	60	64	33
	PP含有量 (wt%)	10	10	0	0	0	0	20	0	0
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GPC	300万以上の割合 (%)	7	7	8	8	8	13	8	4	8
	3万以下の割合 (%)	3	3	2.5	3.0	2	1	2	5	2.0
MD定荷重 TD熱収縮 (%)		42	14	34	36	8	41	26	41	9
マルチ インデックス (g/ 10min)	全体	0.57	0.55	0.75	1.00	0.50	0.13	0.40	1.10	1.30
	A層	—	—	0.25	0.25	0.45	0.11	0.70	1.00	1.00
	B層	—	—	5.80	32.00	0.70	0.15	0.25	1.80	1.50
	MI比率 B/A	—	—	23.20	128.00	1.56	1.36	0.36	1.80	1.50
シャットダウン 応答時間 (sec)		15	16	23	シャットダウン 不能	シャットダウン 不能	シャットダウン 不能	16	11	14
シャットダウン温度 (°C)		143	139	143	シャットダウン 不能	シャットダウン 不能	シャットダウン 不能	138	140	137
マルチダウン温度 (°C)		175	183	>200	>200	180	190	185	160	160
引張試験 TD	破断強度 (kgf/cm ²)	2200	600	1200	1100	500	1300	900	1300	450
	破断伸度 (%)	70	90	40	30	30	90	50	60	70
釘刺し試験		C	E	E	D	D	D	D	E	E
ガス発生		A	A	A	A	B	A	A	A	A
サイクル試験		C	B	C	D	A	B	D	C	C
接着プロセスの 不良発生率		D	D	C	C	D	D	A	D	B

【0138】

【表 4】

		比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
膜厚 (μm)		10	20	12	13	13
気孔率 (%)		48	43	50	54	46
透気度 (秒)		65	240	120	85	130
突刺強度 (gf)		300	500	270	230	340
積層構造		B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
表層 (B層)	厚み割合 (%)	67	30	15	15	20
	PP含有量 (wt%)	40	3	3	8	20
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0
中間層 (A層)	厚み割合 (%)	33	70	85	85	80
	PP含有量 (wt%)	0	0	0	0	0
	無機含有率 (wt%)	0	0	0	0	0
GPC	300万以上の割合 (%)	15	10	9		11
	3万以下の割合 (%)	5	4	4.2		2
MD定荷重 TD熱収縮 (%)		46	42	48	44	51
メルト インデックス (g/ 10min)	全体	7.20	0.75	0.80	0.77	0.77
	A層	3.40	0.62	0.60	0.42	0.03
	B層	15.00	0.90	1.30	1.80	0.65
	MI比率 B/A	4.41	1.45	2.17	4.29	21.67
シャットダウン 応答時間 (sec)		23	19	17	17	25
シャットダウン温度 ($^{\circ}\text{C}$)		130	140	139	140	シャットダウン 不能
メルトダウン温度 ($^{\circ}\text{C}$)		170	165	165	170	195
引張試験 TD	破断強度 (kgf/cm^2)	1600	1300	1000	900	1400
	破断伸度 (%)	75	120	90	80	90
釘刺し試験		E	E	D	E	E
ガス発生		A	A	A	A	A
サイクル試験		C	C	D	D	B
接着プロセスの 不良発生率		C	D	D	D	D

【産業上の利用可能性】

【0139】

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜は、リチウムイオン二次電池用セパレータとして、特にラミネート型リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に利用することができる。本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜を含むセパレータは、熱プレス時に収縮しにくく、また、微多孔が閉孔することによる透過性の低下を抑制することができる。

【符号の説明】

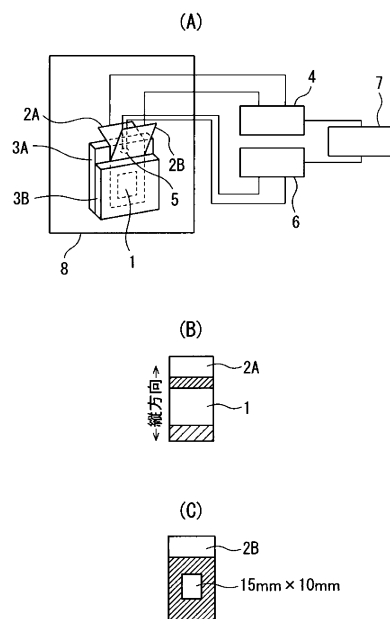
【 0 1 4 0 】

- 1 微多孔膜（サンプル）
- 2 A, 2 B ニッケル箔
- 3 A, 3 B ガラス板
- 4 電気抵抗測定装置
- 5 熱電対
- 6 温度計
- 7 データコレクター
- 8 オープン
- 9 耐熱テープ
- 10 クリップ
- 11 荷重

10

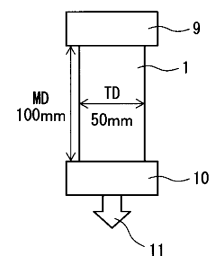
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

図2



フロントページの続き

- (72)発明者 関口 学
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(72)発明者 山下 明久
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

審査官 團野 克也

- (56)参考文献 特開2002-321323 (JP, A)
特開2002-289164 (JP, A)
国際公開第2015/194667 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC B32B 1/00-43/00
H01M10/00-10/667