

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5497635号
(P5497635)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 9/00 (2006.01)	C O 8 J 9/00 C E S A
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2010-508640 (P2010-508640)	(73) 特許権者	510157580
(86) (22) 出願日	平成20年8月29日(2008.8.29)		東レバッテリーセパレータフィルム株式会
(65) 公表番号	特表2010-538097 (P2010-538097A)		社
(43) 公表日	平成22年12月9日(2010.12.9)		栃木県那須塩原市井口1190番13
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/066030	(74) 代理人	100080012
(87) 国際公開番号	W02009/028737		弁理士 高石 橘馬
(87) 国際公開日	平成21年3月5日(2009.3.5)	(72) 発明者	君島 康太郎
審査請求日	平成23年8月10日(2011.8.10)		神奈川県横浜市磯子区汐見台1-3-2-504
(31) 優先権主張番号	特願2007-226898 (P2007-226898)		
(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)	審査官	内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜、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】

0.01 rad/sec以上の粘弾性角周波数 ω_0 を有するポリエチレンを含み、(a) 透気度が20 ~ 100 sec/100 cm³の範囲であり、(b) 突刺強度が2,450 mN以上であり、(c) 105 での熱収縮率が12%以下であり、(d) 溶融直前の最大収縮率が25%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】

請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜において、膜厚が23 μ m以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜を製造する方法であって、

(1) 成膜用溶剤、及び0.01 rad/sec以上の粘弾性角周波数 ω_0 を有するポリエチレン系樹脂を混合してポリオレフィン溶液を調製し、
 (2) 前記ポリオレフィン溶液を押し出して押し出し成形体を形成し、前記押し出し成形体を前記押し出し成形体のゲル化温度以下まで冷却して冷却押し出し成形体を形成し、
 (3) 前記冷却押し出し成形体を、118 以上の温度で延伸して延伸シートを形成し、
 (4) 前記延伸シートから少なくとも一部の前記成膜用溶剤を除去して溶剤除去シートを形成し、

(5) (a) 再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における最終的な長さ L_2 まで、 $1.3L_1 \leq L_2 \leq 1.5L_1$ を満たすように、127 以下の膜温度でシートの少なくとも一側方にさら

10

20

に前記溶剤除去シートを延伸し、再延伸シートを127 以下で熱固定処理するか、
(b)再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における第二の長さ L_2 まで、 $1.31L_1$
 $L_2 - 2L_1$ を満たすように、127 以下の膜温度でシートの少なくとも一側方にさらに前記
溶剤除去シートを延伸し、 $1.3L_1 - L_3 - 1.5L_1$ (L_3 は熱緩和処理後の再延伸シートの再延伸
方向における長さを表す)を満たす条件で熱緩和処理する
ことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項4】

請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜からなることを特徴とする電池用セパ
レータ。

【請求項5】

請求項4に記載の電池用セパレータと、電解液と、負極と、正極とを有し、前記電池用
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6】

請求項5に記載の電池において、前記電池が、リチウムイオン二次電池、リチウムポリ
マー二次電池、ニッケル - 水素二次電池、ニッケル - カドミウム二次電池、ニッケル - 亜
鉛二次電池、又は銀 - 亜鉛二次電池であることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透過性、突刺強度及び耐熱収縮性のバランスが適切で優れたポリオレフィン
膜、微多孔膜の製造方法、かかるポリオレフィン微多孔膜からなる電池用セパレータ、か
かるセパレータを用いた電池、及びかかるセパレータの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン微多孔膜は主に電池用セパレータとして使用されており、特に一次及び二
次のリチウムイオン電池のようなリチウム電池用のセパレータとして使用されている。そ
のような電池は、携帯電話やノート型パソコン等の電気・電子機器に給電するために使用
することができる。近年、電気自動車やハイブリッド自動車のための電源としてリチウム
二次電池を使用することが検討されている。ハイブリッド自動車のようなハイブリッド電
気自動車 (HEV) 用電池には比較的高い出力が要求され、そのため一般的に低出力用にデ
ザインされた電池に比べて分厚い電池用セパレータを選択する必要がある。またセパレー
タの高い空孔率も一般的に有効である。分厚いセパレータは、例えば内部短絡による壊滅
的な電池破損の危険を低減すること等により、高出力電池の安全性を有効に改善すること
ができる。しかし分厚いセパレータを使用すると、バッテリーの比較的高い内部電気抵抗
をもたらし、高い電池出力を得るのが困難となる恐れがある。比較的低抵抗の厚い電池用
セパレータは空孔率を高くすることにより得られるが、このような微多孔膜は突刺強度が
低いことがあり、電池の製造が困難である恐れがある点で不利である。比較的高い空孔率
のセパレータは、一般的にHEV電池用途において望ましいが、空孔率を増加させると、セ
パレータの耐熱収縮性が低下し、これが巻回時の容易な破膜をもたらし、電極間の短絡を
引き起こす恐れがあるという問題がある。以下の文献に記載のセパレータは、公知のセパ
レータ技術の代表例である。

【0003】

特開平11-21361号は、公知の面強度及び透気度を有する多孔性ポリエチレンフィルムを
開示している。このフィルムは、粘度平均分子量が30万以上100万未満の高分子量ポリエ
チレン樹脂からなり、厚さ5 ~ 50 μm 、透気度100秒 / 100 cc以上250秒 / 100 cc未満、空
孔率範囲40 ~ 60%、ピン刺強度350 gf / 25 μm 以上、ピン刺伸度2.0 mm以上、及び熱収縮
率 (105 、幅方向) が10%以下の特性を有する。この多孔性フィルムは、上記高分子量
ポリエチレン樹脂及び可塑剤の熔融混練物をフィルム状に押出し、冷却後に40 ~ 110 で
延伸し、可塑剤を除去した後、110 ~ 125 で熱処理し、1.5 ~ 2.5倍に再延伸することによ

10

20

30

40

50

り製造される。

【0004】

特開平11-21362号は、比較的高い面強度及び突き刺し伸度を有する多孔性ポリエチレンフィルムを開示している。このフィルムは、粘度平均分子量30万超100万未満の高分子量ポリエチレン樹脂からなり、厚さ範囲5～50 μm 、透気度250～1,000秒/100 cc、空孔率範囲30～50%、ピン刺強度400 gf/25 μm 以上、ピン刺伸度2.0 mm以上及び熱収縮率（105、幅方向）が5%以下の特性を有する。この多孔性フィルムは、上記高分子量ポリエチレン樹脂及び可塑剤の熔融混練物をフィルム状に押し出し、冷却後に40～110の温度範囲で延伸し、可塑剤を除去した後、110～125の温度範囲で熱処理し、0.9～1.5倍の範囲で再延伸することにより製造される。

10

【0005】

日本国特許第2657430号は、孔径及び孔径分布の改良されたポリオレフィン微多孔膜を開示している。このフィルムは、分子量 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10～300のポリオレフィンからなり、空孔率範囲が35～95%で、平均貫通孔径範囲が0.05～0.2 μm で、15 mm幅の破断強度が0.2 kg以上で、かつ孔径分布（最大孔径/平均貫通孔径）の値が1.5以下の特性を有する。このポリオレフィン微多孔膜は、上記ポリオレフィン及び溶剤の熔融混練物をダイより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、ポリオレフィンの結晶分散温度～融点+10で延伸し、残存溶剤を除去し、ポリオレフィンの融点-10以下の温度で再延伸し、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することにより製造される。

20

【0006】

特にHEV用電池のセパレータ用途においては、ポリオレフィン微多孔膜のさらなる改良が望まれている。特にHEV用電池に供する微多孔膜の形成における製造工程を改良することが望まれている。特に膜に使用するポリオレフィンの動的熔融粘弾性、押し出したゲル状シート（成膜用溶剤を除去する前）の延伸温度、及び成膜用溶剤を除去した後の微多孔膜の延伸及び熱処理の条件について改良することが望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、透過性、突刺強度及び耐熱収縮性、特に透過性特性が改良された比較的厚い微多孔膜が望まれている。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

一実施態様において、本発明は、透過性、突刺強度及び耐熱収縮性のバランスが適切で優れたポリオレフィン膜、及びかかる膜の製造方法に関する。ここで用語「バランスが優れた」は、これらの性質のうちの一つを最適化することが、他の性質の重大な低下をもたらさないことを意味する。ポリオレフィン微多孔膜は比較的厚い膜でも良い。

【0009】

別の実施態様において、本発明はまたかかるポリオレフィン微多孔膜からなる電池用セパレータに関する。さらに別の実施態様において、本発明はまたかかるセパレータを有する電池、及びかかる電池の充電用のソース又はシンクとしての使用に関する。

40

【0010】

一実施態様において、本発明は、ポリエチレンを含み、以下の特性、すなわち、透気度が約20～100 sec/100 cm³の範囲内で、突刺強度が2,450 mN以上で、105での熱収縮率が12%以下の全てを有するポリオレフィン微多孔膜に関する。この膜は、比較的厚い膜であってよく、例えばこの膜は約23 mm以上の厚さを有することができる。

【0011】

ポリエチレンは、例えば約0.01 rad/sec以上の粘弾性角周波数 ω_0 を有しても良い。ポリエチレンの ω_0 値は、ポリエチレンの貯蔵弾性率 G' -角周波数曲線と、ポリエチレンの損失弾性率 G'' -曲線との交点における角周波数（ $G_{\text{crossover}}$ -ともよぶ）を測定す

50

ることにより求めることができる。この測定は、約160 ~ 約220 の範囲内の一定温度（例えば180 の一定温度）での熔融粘弾性測定により行うことができる。

【0012】

別の実施態様において、本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関し、これは

(1) 第一の溶剤（プロセス溶剤又は成膜用溶剤ともよぶ）、及び一種以上のポリエチレン系樹脂（少なくとも一種のポリエチレン系樹脂が約0.01 rad/sec以上の粘弾性角周波数 ω_0 を有する。 ω_0 は、熔融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' が一致する角周波数である）を混合してポリオレフィン溶液を調製し、

(2) ポリオレフィン溶液を押し出して押し出し成形体を形成し、押し出し成形体を冷却して冷却押し出し成形体（例えばゲル状シート）を形成し、

(3) 冷却押し出し成形体を、118 以上の温度で延伸して延伸シートを形成し、

(4) 延伸シートからプロセス溶剤を除去して溶剤除去シートを形成し、

(5) (a)再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における最終的な長さ L_2 まで、 $1.3L_1 \leq L_2 \leq 1.5L_1$ を満たすように、約127 以下の膜温度で少なくとも一側方にさらに溶剤除去シートを延伸し、再延伸シートを127 以下で熱固定処理するか、(b) 再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における第二の長さ L_2 まで、 $1.31L_1 \leq L_2 \leq 2L_1$ を満たすように、約127 以下の膜温度で少なくとも一側方にさらに溶剤除去シートを延伸し、 $1.3L_1 \leq L_3 \leq 1.5L_1$ （ L_3 は熱緩和処理後の再延伸シートの再延伸方向における長さを表す）を満たす条件で熱緩和処理する

工程を有する。任意で、工程(4)及び(5)の間において溶剤除去シートを乾燥しても良い。

【0013】

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は単層膜である。別の実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は多層膜である。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、第一の微多孔層材料からなる第一の層（例えば上層）と、ポリエチレンを含む第二の微多孔層材料からなる第二の層（例えば下層）との二層からなる。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を有し、第一の微多孔層材料からなる両外層（表面層又は外皮層ともよぶ）と、ポリエチレンを含む第二の微多孔層材料からなる少なくとも一層の中間（内部）層とを有する。このポリオレフィン多層微多孔膜の中間層は表面層の間に配置されており、任意で、少なくとも一つの間層が少なくとも一方の外皮層と平面接触していても良い。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を有し、第二の微多孔層材料からなる表面層と、第一の微多孔層材料からなる少なくとも一つの間層とを有する。ポリオレフィン多層微多孔膜が三層以上を有する場合、ポリオレフィン多層微多孔膜は、第一の微多孔層材料からなる少なくとも一層と、第二の微多孔層材料からなる少なくとも一層とを有する。当業者にとっては周知であるが、ポリオレフィン多層微多孔膜は、積層、共押し出し等の公知の膜製造方法により、製造することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、比較的分厚く、透過性、突刺強度及び耐熱収縮性のバランスに比較的に優れている。本発明のポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いたハイブリッド自動車用電池のようなHEV用電池は、一般的に適切な容量、サイクル特性及び放電特性を有する。この電池は、適切な耐熱性、耐圧縮性等の安全性及び生産性も有する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】 ω_0 を求めるための $-G'$ 曲線及び $-G''$ 曲線の一例を示すグラフである。

【図2】 熔融直前の最大収縮率を求めるための温度 - 寸法変化率曲線を概略的に示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

[1] ポリオレフィン微多孔膜の製造に使用する材料についての説明

一実施態様において、本発明はポリオレフィン溶液から製造するポリオレフィン微多孔膜に関する。ポリオレフィン溶液は、例えばプロセス溶剤及び一種以上のポリオレフィン系樹脂を混合することにより調製する。プロセス溶剤との混合の前に、複数種の樹脂の少なくとも一部を、例えば溶融混練又はドライブレンドにより混合して、ポリオレフィン組成物を調製しても良いが、これに限定されない。これらの材料について、以下詳細に説明する。

【0017】

10

(A) ポリオレフィン系樹脂

一実施態様において、ポリオレフィン溶液は少なくとも一種のポリオレフィン系樹脂を用いて調製する。

【0018】

(1) 第一のポリオレフィン系樹脂の組成

第一のポリオレフィン系樹脂は、一般的に一種以上のポリエチレン系樹脂からなるポリエチレンを含む。一実施態様において、第一の樹脂（ポリエチレン系樹脂ともよぶ）は、(a) 超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）又は(b) UHMWPEより低い分子量を有する第二のポリエチレンのいずれかを含む。一実施態様において、第一の樹脂は、主としてポリエチレンからなる。別の実施態様において、第一の樹脂は、本質的にポリエチレンからなる。別の実施態様において、第一の樹脂は、ポリエチレンからなり、すなわちポリエチレンのみを含む。ポリエチレン系樹脂の分子量は限定的ではない。例えばポリエチレン系樹脂の重量平均分子量（Mw）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 の範囲で良い。

20

【0019】

一実施態様において、ポリエチレン系樹脂はUHMWPE、UHMWPEより低いMwを有する第二のポリエチレン、又はこれらの両方を含む。ポリエチレン系樹脂について、以下詳細に説明する。

【0020】

(a) 超高分子量ポリエチレン

30

一実施態様において、UHMWPEは約 1×10^6 以上のMwを有する。UHMWPEは、エチレンの単独重合体のみならず、エチレンではない第一の α -オレフィン少量含有するエチレン- α -オレフィン共重合体でも良い。一実施態様において、第一の α -オレフィン（これを含む場合）は、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル及びスチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。UHMWPEの分子量は限定的ではない。例えば、そのMwは約 1×10^6 ~ 約 15×10^6 の範囲、約 1×10^6 ~ 約 5×10^6 の範囲、又は約 1×10^6 ~ 約 3×10^6 の範囲で良い。

【0021】

(b) 第二のポリエチレン

40

第二のポリエチレンはUHMWPEより低いMwを有する。一実施態様において、第二のポリエチレンは約 1×10^4 ~ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する。従って、第二のポリエチレンは、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及び鎖状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含んで良い。好ましくは、第二のポリエチレンは高密度ポリエチレン（HDPE）である。第二のポリエチレンがHDPEである場合、HDPEのMwは、例えば約 1×10^5 ~ 約 5×10^5 の範囲、又は約 2×10^5 ~ 約 4×10^5 の範囲で良い。第二のポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の少なくとも一種の第二の α -オレフィン少量含有する共重合体でも良い。一実施態様において、第二のポリエチレン（単独重合体、共重合体又はこれらの両方）は、シングルサイト触媒により製造される。

【0022】

50

(c) UHMWPE及び第二のポリエチレン

一実施態様において、ポリエチレン系樹脂は、例えばUHMWPE及び第二のポリエチレンの両方を含む樹脂混合物の形で、UHMWPE及び第二のポリエチレンの両樹脂を含む。例えば、ポリエチレン系樹脂はUHMWPE及びHDPEを含んでも良い。

【0023】

超高分子量ポリエチレン及び第二のポリエチレンは、例えばポリオレフィン組成物及び/又はポリオレフィン溶液の調製の前又は途中で熔融混練されることにより、樹脂の形態になっていて良い。

【0024】

ポリエチレン系樹脂がUHMWPE及び第二のポリエチレンを含む場合、第二のポリエチレンは、例えば約 1×10^4 ~ 約 5×10^5 のMwを有しても良い。超高分子量ポリエチレン及び第二のポリエチレンの混合物の分子量分布 [重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)] は限定されない。例えば、その分子量は約 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 の範囲で良い。

【0025】

ポリオレフィン微多孔膜の用途に応じて、分子量分布を特定の範囲で選択するのが好ましく、これは例えば公知のポリマー合成方法及びブレンド法により容易に行うことができる。例えば、比較的低いシャットダウン温度を有する電池は、ポリエチレン系樹脂が比較的低い分子量のポリエチレンを多量に含む場合（この場合、分子量分布は比較的ブロードであると推測される）、一般的に製造し易い。これは、ポリエチレン系樹脂中の第二のポリエチレンの量を増加させ、その分のUHMWPEの量を減らすことにより行うことができる。

【0026】

一実施態様において、第二のポリエチレンはHDPEである。HDPEは、例えば約 1×10^5 ~ 約 5×10^5 の範囲のMwを有しても良い。

【0027】

ポリエチレン系樹脂が、UHMWPE及び第二のポリエチレンの両方を含む場合、UHMWPEの量は、ポリエチレン系樹脂中のポリエチレン質量を基準として、例えば約1質量%以上とし、残部を第二のポリエチレンとすることができる。別の実施態様において、UHMWPEの量は、ポリエチレン系樹脂中のポリエチレン質量を100%として、約1 ~ 約60質量%の範囲である。

【0028】

(2) 第一のポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン系樹脂）の特性

(a) 動的熔融粘弾性

一般に樹脂の動的熔融粘弾性は、熔融粘弾性測定により求めた貯蔵弾性率 G' - 角周波数曲線と、損失弾性率 G'' - 曲線との交点における角周波数 ω_0 により表される。一実施態様において、ポリエチレン系樹脂は、約160 ~ 約220 の範囲内の一定温度で実施された熔融粘弾性測定による値が、約0.01 rad/sec以上又は約0.03 rad/sec以上の ω_0 を有する。別の実施態様において、 ω_0 は、約0.01 rad/sec ~ 約10 rad/secの範囲、又は約0.03 rad/sec ~ 約1 rad/secの範囲である。

【0029】

角周波数 ω_0 は熔融粘弾性測定装置を用いて、以下の条件により求めることができる。

(i) 測定温度：約160 ~ 約220 の範囲内で一定

(ii) 固定治具：平行プレート（直径：8 mm）

(iii) ギャップ（サンプル厚さ）：0.3 mm

(iv) 測定角周波数の範囲：約0.00628 ~ 約628 rad/sec

(v) 歪：0.5%

(vi) サンプル：約180 で熔融プレスした成型品（厚さ：約0.5 mm、直径：約8 mm）を上記測定温度で安定させた後、約0.3 mmの厚さに圧縮。

【0030】

上記条件で を変化させながらサンプルに歪 を加えて応力 を検出し、 、 及び両

10

20

30

40

50

者の位相差 から下記式：

$$G' = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \cos \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$G'' = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \sin \quad \cdot \cdot \cdot (3)$$

により G' 及び G'' （単位：Pa）を求める。 G' はポリエチレン系樹脂の硬さの指標であり、 G'' はポリエチレン系樹脂の粘性の指標である。図1に示すように $\log \quad - \log G'$ 曲線及び $\log \quad - \log G''$ 曲線を作成し、これらの曲線の交点における角周波数を ω_0 とする。

【0031】

パラメータ ω_0 は、以下の特性のうちの少なくとも一種が影響しても良い：重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布、分岐度、分岐鎖の分子量、分岐点の分布、分子間の絡み合い度、絡み合い点間の分子量等。ポリエチレン（単独重合体又はエチレン・ α -オレフィン共重合体）が直鎖状でかつ対数正規な分子量分布を有する場合、 M_w が大きいほど ω_0 は小さい。またポリエチレン（単独重合体又はエチレン・ α -オレフィン共重合体）が長い分岐鎖を有すると、 ω_0 は比較的小さい傾向がある。 ω_0 が0.01 rad/sec未満だと、例えば十分な突刺強度を有するポリオレフィン微多孔膜の製造が困難であることがある。

【0032】

適切な範囲の ω_0 を有するUHMWPE及び第二のポリエチレンは、例えば、公知の方法、好ましくはチーグラナッタ触媒により製造することができる。

【0033】

(b) 分子量分布 M_w / M_n

M_w / M_n 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。分子量分布の選択は限定的ではない。例えば、 M_w / M_n は、約5～約300の範囲、約5～約100の範囲、又は約5～約30の範囲で良い。限定的ではないが、ポリエチレン系樹脂の M_w / M_n が約5未満だと、比較的高い分子量のポリエチレンの量が多く、その樹脂から調製するポリオレフィン溶液を押し出すのが困難であることがある。また M_w / M_n が約300超だと、樹脂が比較的低い分子量のポリエチレンを多量に含むので、十分な強度を有するポリオレフィン微多孔膜を製造するのが困難であることがある。

【0034】

多段重合により、所望の M_w / M_n 比を有する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UHMWPEからなる場合、この方法を用いることができる。ポリエチレン系樹脂がUHMWPE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 M_w / M_n 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。

【0035】

(B) 第二のポリオレフィン系樹脂

ポリエチレン系樹脂に加えて、ポリオレフィン溶液を調製するために、少なくとも第二のポリオレフィン（第二のポリオレフィン系樹脂）を用いることができる。従って、一実施態様において、ポリオレフィン溶液は、第二のポリオレフィンを含む。一実施態様において、第二のポリオレフィン（樹脂の形態）を、第一のポリオレフィン系樹脂に混合してポリオレフィン組成物を調製し、ポリオレフィン組成物をプロセス溶剤に混合してポリオレフィン溶液を調製するが、これに限定されない。その代わりに、複数種の樹脂の少なくとも一部を、順に又は同時にプロセス溶剤に混合してポリオレフィン溶液を調製しても良い。第二のポリオレフィンは、例えば以下のポリオレフィンのうちの少なくとも一種の樹脂で良い：ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・ α -オレフィン共重合体。第二のポリオレフィン系樹脂は、単独重合体、第二のポリオレフィンとその他の α -オレフィンとの共重合体、又はこれらの両方を含んで良い。

【0036】

10

20

30

40

50

第二のポリオレフィンを用いる一実施態様において、第二のポリオレフィンは、例えば約 $1 \times 10^4 \sim 約 4 \times 10^6$ の範囲のMwを有して良い。第二のポリオレフィンに加えて、又は第二のポリオレフィン以外に、ポリオレフィン組成物は、例えば約 $1 \times 10^3 \sim 約 1 \times 10^4$ 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良い。これらの種は、望まれるポリオレフィン微多孔膜の特性（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。

【0037】

第二のポリオレフィンがポリプロピレンの場合、ポリプロピレンは、以下の特性のうち一種以上を任意で有しても良い：(i) ポリプロピレンは、約 $1 \times 10^4 \sim 約 4 \times 10^6$ の範囲、又は約 $3 \times 10^5 \sim 約 3 \times 10^6$ の範囲のMw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Mw/Mn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・sec以上の伸長粘度を有する。

【0038】

[2] 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に使用する材料の組成及び特性について述べたが、以下かかる膜の製造方法について詳細に説明する。これらに限定的されないが、第一の製造方法及び第二の製造方法の二つの製造方法について説明する。

【0039】

(A) 第一の製造方法

一実施態様において、本発明は、ポリオレフィン微多孔膜を製造する第一の方法に関する。第一の方法は、(1) ポリオレフィン組成物及びプロセス溶剤を混合してポリオレフィン溶液を調製し、(2) ポリオレフィン溶液をダイより押し出して押し出し成形体を形成し、押し出し成形体を冷却して冷却押し出し成形体を形成し、(3) 冷却押し出し成形体を延伸して延伸シートを形成し、(4) 延伸シートから成膜用溶剤を除去して溶剤除去シートを形成し、任意で溶剤除去シートを乾燥し、(5) さらに溶剤除去シートを延伸して再延伸シートを形成し、再延伸シートを熱固定処理又は熱緩和処理する工程を有する。

【0040】

工程(5)の後、必要に応じて、熱緩和処理又は第二の熱緩和処理工程〔工程(6)〕、電離放射による架橋処理工程〔工程(7)〕、親水化処理工程〔工程(8)〕、表面被覆処理工程〔工程(9)〕等の一種以上の任意の工程を行っても良い。任意の工程の順番は限定的ではない。

【0041】

(1) 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と、少なくとも一種のプロセス溶剤（希釈剤又は成膜用溶剤ともよぶ）とを混合、例えば熔融混合し、ポリオレフィン溶液を調製する。樹脂及び溶剤は、連続して、同時に、又はこれらを組合せて添加することができる。ポリオレフィン溶液は、まず少なくとも一部の樹脂を混合してポリオレフィン組成物を調製し、次いでポリオレフィン組成物と少なくとも一種の成膜用溶剤とを混合することにより（さらに任意で、残りの樹脂及び／又は追加する樹脂を混合することにより）調製しても良い。

【0042】

上記のようなポリオレフィン系樹脂を含む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熔融混練により混合して、ポリオレフィン溶液を調製しても良い。任意で、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、望まれる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。

【0043】

成膜用溶剤は室温で液体であるのが好ましい。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、液体溶剤の使用により、比較的高い延伸倍率での冷却押出し成形体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、プロセス溶剤としては、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からなる群から選ばれた少なくとも一種で良い。一実施態様において、液体溶剤の含有量が安定な冷却押出し成形体を得るために、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オレフィ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、冷却押出し成形体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。

10

【0044】

プロセス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。

20

【0045】

一実施態様において、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。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。プロセス溶媒は、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、ポリオレフィン組成物及びプロセス溶媒を溶融混練する実施態様において、(i) 溶融混練前、(ii) ポリオレフィン組成物の溶融混練の途中、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媒を添加することにより、溶媒をポリオレフィン組成物（又はその各構成要素）に添加して良い。

30

【0046】

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、溶融混練中のポリオレフィン溶液の温度（溶融混練温度）は、例えばポリエチレン系樹脂の融点 T_m より約10 高い温度 ~ 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 $T_m + 10$ ~ $T_m + 120$ と表す。一実施態様において、ポリエチレン系樹脂が約130 ~ 約140 の融点を有する場合、溶融混練温度は約140 ~ 約250 の範囲又は約170 ~ 約240 の範囲で良い。

【0047】

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 ~ 約100の範囲、又は約35 ~ 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 ~ 約100 mmの範囲の内径を有して良い。

40

【0048】

ポリオレフィン溶液中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

50

において、ポリオレフィン溶液の重量基準で、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の含有量は約1重量%～約75重量%の範囲でよく、例えば約20重量%～約70重量%の範囲でも良い。ポリオレフィン溶液中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微多孔膜の製造が困難であることがある。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、そのため冷却押し出し成形体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、冷却押し出し成形体の成形が困難になることがある。

【0049】

(2) 押し出し及び押し出し成形体の冷却

一実施態様において、少なくとも一部のポリオレフィン溶液をダイから押し出し、押し出し成形体を形成する。例えばポリオレフィン溶液を押し出し、第一の押し出し機からダイに直接導けば良い。別の実施態様において、別に付加した押し出し機（第二の、第三の等）を用いても良い。別の押し出し機は、第一の押し出し機に直列及び/又は並列に接続すれば良い。第一の押し出し機からの生成物は、冷却し、ペレット化しても良い。次いで、ペレットを、例えば熔融混練し、第二の押し出し機及びダイから押し出し、ゲル状成形体又はシートを形成することができる。ダイの形状は限定的ではない。例えばダイは、長方形の口金を有するシート用ダイ、二重円筒状の中空状ダイ、ホロダイ、インフレーションダイ等で良い。ダイのギャップは限定的ではない。シート用ダイの場合、一般的にダイのギャップは約0.1 mm～約5 mmである。押し出し中のポリオレフィン溶液の温度（すなわち押し出し温度）は限定的ではないが、一般的に約140 ～ 約250 の範囲である。押し出し速度は限定的ではないが、一般的に約0.2 m/分～約15 m/分の範囲である。

【0050】

一実施態様において、押し出し成形体を冷却し、冷却押し出し成形体を形成する。冷却は、押し出し成形体がゲル化温度（すなわち、押し出しシートがゲル化を開始する温度）以下に到達するまでは約50 /分以上の冷却速度で行えば良い。一実施態様において、押し出し成形体を約25 以下まで冷却する。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、冷却により、成膜用溶剤によって分離されたポリオレフィン領域からなる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得られる冷却押し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。一方冷却速度が速いと密な細胞単位となる。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、冷却押し出し成形体の延伸（工程(4)）が困難になることがある。冷却方法は限定的ではない。冷却方法として、例えば冷風、冷却水等の冷却媒体に押し出し成形体を直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールにゲル状シートを接触させる方法等を用いることができる。

【0051】

(3) 延伸

一実施態様において、冷却押し出し成形体を少なくとも一軸方向に延伸し、延伸シートを形成する。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、冷却押し出し成形体は、成膜用溶剤を含むと一層均一に延伸できると考えられる。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、（任意での加熱を伴い又は伴わずに）予め決めた倍率に冷却押し出し成形体を延伸可能ないかなる方法でも良い。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、延伸は一軸又は二軸で行うことができる。一軸延伸は、一方向、例えば機械（すなわち長手）方向又は横手方向への冷却押し出し成形体の延伸に関わる。二軸延伸は、二方向、例えば機械方向（MD）及び横手方向（TD）の両方への冷却押し出し成形体の延伸に関わる。ここで機械方向は、フィルム（この場合冷却押し出し成形体）面において、フィルム形成時の移動方向にほぼ沿って配向した方向であり、すなわち製造中のフィルムの長軸方向である。横手方向は、フィルム面において、機械方向とフィルムの厚さ方向にほぼ平行な第三の軸との両方に対して直角に延びる方向であ

る。

【0052】

一実施態様において、二軸延伸を用いる。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。

【0053】

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、例えば少なくとも2方向、例えば機械方向及び横手方向において、約3倍以上で良い。別の実施態様において、二軸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オレフィン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、冷却押出し成形体の裂けを伴わないで延伸装置を操作するのが困難になることがある。

10

【0054】

延伸温度は、ゲル状シートのポリエチレン系樹脂が超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、又はポリエチレン組成物のいずれの場合であっても、118℃以上とし、118℃～ポリエチレン系樹脂の融点 $T_m + 10$ ℃にするのが好ましく、118℃以上融点 T_m 未満の範囲にするのがより好ましい。延伸温度が118℃未満では、耐熱収縮性（105℃）や耐溶融収縮性が低い。延伸温度が融点 $T_m + 10$ ℃を超えるとポリエチレン系樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。

20

【0055】

UHMWPE、第二のポリエチレン、及びポリエチレン組成物（UHMWPE及び第二のポリエチレンからなる）は一般的に約130℃～約140℃の T_m を有し、約90℃～約100℃の T_{cd} を有する。 T_{cd} はASTM D4065による動的粘弾性の温度特性から求めることができる。

【0056】

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。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微多孔膜を容易に製造できる。このようなポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータ用途に特に適していると考えられる。

30

【0057】

任意で、延伸は、厚さ方向（すなわち、ポリオレフィン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。

【0058】

(4) プロセス溶剤の除去

一実施態様において、溶剤を除去したシートを形成するために、延伸シートからプロセス溶剤の少なくとも一部を除去（置換）する。プロセス溶剤を除去（洗浄又は置換）するために、第二の溶媒（置換用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、延伸シート中に生成したポリオレフィン相は、プロセス溶剤相から分離されているので、プロセス溶剤を除去すると、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。

40

【0059】

プロセス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

50

、 $C_5H_3F_7$ 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。

【0060】

プロセス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、延伸シートは、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、一般的にプロセス溶剤の除去に用いる方法に依存する。例えば、洗浄溶媒は、延伸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。そうするのが一般に望ましいが、必ずしも延伸シートから全てのプロセス溶剤を除去する必要はない。溶剤除去工程後に、延伸シート中にかなりの量の溶剤が残留すると、所望の空孔率を有する膜の製造が困難になることがある。従って、一実施態様において、延伸シート中に残留するプロセス溶剤の量が、延伸シートの重量を基準として、約1重量%未満になるまで、延伸ゲル状シートからプロセス溶剤を除去する。任意で、溶剤除去シートは乾燥しても良い。

10

【0061】

乾燥する場合、乾燥シートを形成するために、溶剤除去シートは、洗浄溶媒（又はいずれかの揮発性種）の少なくとも一部を除去することができるいずれかの方法により、乾燥することができる。例えば、膜を、加熱乾燥法又は風乾法等により乾燥することができる。乾燥温度は限定的ではない。例えば、乾燥温度は上記Tcd以下、任意でTcd（ASTM D-4065）より5以上低くても良い。UHMWPE、第二のポリエチレン及びポリエチレン組成物は、約90～約100の範囲の結晶分散温度を有する。乾燥は、ポリオレフィン微多孔膜を100重量%（乾燥重量）として、残存洗浄溶媒が5重量%以下になるまで行うのが好ましく、3重量%以下になるまで行うのがより好ましい。乾燥が不十分であると、後の熱処理でポリオレフィン微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化する。

20

【0062】

(5) 再延伸

乾燥シートは、少なくとも一軸方向、すなわち少なくとも一側方にさらに延伸する（工程(3)の延伸と区別するために、再延伸又はドライ延伸とも呼ぶ）。延伸方法の選択は限定的ではなく、例えばテンタークリップを用いる機械延伸等の公知の延伸方法を用いることができる。

30

【0063】

限定的ではないが、延伸は一軸又は二軸で行うことができる。二軸延伸の場合、ほぼ直角方向（例えば機械方向及び横手方向）に同時に行うか、一方向及び他の方向に順に行うことができる。一実施態様において、同時二軸延伸を用いる。なお再延伸は通常延伸ゲル状シートから得られた長尺シート状の微多孔膜に対して行うので、再延伸におけるMD方向及びTD方向とゲル状シートの延伸におけるMD方向及びTD方向とは一致する。これは他の製造方法例でも同じである。

【0064】

任意であるが、再延伸はシートを昇温した状態（再延伸温度）で行っても良い。再延伸の温度は、例えば約127以下、又はポリエチレン系樹脂の結晶分散温度Tcd～127の範囲内である。

40

【0065】

再延伸温度が約127を超えると、比較的高い透過性及び比較的低い溶融直前の熱収縮率を有するポリオレフィン微多孔膜を製造するのが困難となることがある。一方再延伸温度がTcd未満では、ポリオレフィン微多孔膜のポリオレフィンを軟化するのが困難となることがあり、そのためドライ延伸中の破膜及び均一性の欠如を招くことがある。一実施態様において、再延伸の少なくとも一軸方向への倍率は約1.3～約1.5倍の範囲にする。一軸延伸の場合、例えばシートの長手方向（機械方向）又は横手方向にほぼ平行な方向への倍率は約1.3～約1.5倍で良い。例えば、溶剤除去シートは、再延伸前の再延伸方向の長さ L_1

50

から、再延伸方向における最終的な長さ L_2 まで、 $1.3L_1$ 、 L_2 、 $1.5L_1$ を満たすように、約127 以下の膜温度でシートの少なくとも一方向に延伸することができる。

【0066】

二軸延伸の場合、倍率は長手及び横手方向の両方に約1.3倍～約1.5倍の範囲とすれば良い。例えば長手及び横手方向における倍率は、それぞれ独立に選択することができ、互いに同じでも異なっても良い。一実施態様において、長手及び横手方向において同倍率で二軸延伸を行う。

【0067】

延伸倍率を約1.3倍未満とすると、十分な透過性を有するポリオレフィン微多孔膜を製造するのが困難となる恐れがある。一方約1.5 倍超とすると、十分な耐熱収縮性（105 ）及び耐溶融収縮性を有するポリオレフィン微多孔膜を製造するのが困難となる恐れがある。再延伸の後、再延伸シートを熱固定処理して膜を製造しても良い。

【0068】

熱固定処理は、荷重（又は張力もしくは圧縮のいずれか）をシートに掛けた状態でシートを加熱する処理に関する。熱固定処理によってシート中のポリオレフィンの結晶が安定化し、ラメラが均一化されと考えられる。熱固定処理は、例えば約127 以下、又は約60～約127 の温度で行うことができる。熱固定処理温度を127 超とすると、十分な透過性及び空孔率を有する微多孔膜の製造が困難となる恐れがある。熱固定処理の方法は限定されないが、例えばテンター方式又はロール方式のような公知の方法で良い。

【0069】

(6) 熱緩和処理

必須ではないが、ポリオレフィン微多孔膜を熱緩和処理しても良い。熱緩和処理は、シート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、公知の熱緩和処理方法を用いることができる。熱緩和処理は、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。

【0070】

熱緩和処理中のポリオレフィン微多孔膜の温度（熱緩和処理温度）は限定されないが、例えば約127 以下、又は約60～約127 で良い。熱緩和処理温度を127 超とすると、十分な透過性及び空孔率を有するポリオレフィン微多孔膜の製造が困難となる恐れがある。用いる条件によるが、ポリオレフィン微多孔膜は熱緩和処理中に収縮することがあるが、これは許容することができる。これらの条件下での熱緩和処理により、膜の少なくとも一方向において、膜の収縮率を約50%以下、又は約30%以下に容易に抑制することができる。収縮率は、膜の軸（例えば機械方向軸、横手方向軸）に沿って測定した熱緩和処理前のサイズを、熱緩和処理後の膜の同じ方向におけるサイズで除し、百分率に換算したものである。

【0071】

(7) 架橋処理

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜に対して、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、十分に上昇した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。

【0072】

(8) 親水化処理

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜に親水化処理を施してもよく、これによりポリオレフィン微多孔膜を一層親水化することができる。親水化処理は、例えばモノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電等の一種以上により行うことができる。モノマーグラフトを用いる場合、架橋処理後に行うことができる。

【0073】

界面活性剤処理の一実施態様において、界面活性剤処理は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も使用できる。一実施態様において、ノニオン系界面活性剤を用いる。界面活性剤処理の方法は限定されない。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ルコールに溶解してなる溶液中にポリオレフィン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。

【0074】

(9) 表面被覆処理

熱固定処理後の微多孔膜は、多孔質体で表面を被覆又はコートすることにより、電池用セパレータとして用いた場合のメルトダウン特性が向上する。例えば、ポリプロピレン多孔質体；ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂多孔質体；ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等を用いることができる。コーティング材料のMwは限定的ではないが、例えば約5,000～約500,000の範囲内で良い。コーティング材料の溶解性は限定的ではないが、25℃における100 gのトルエンに対して約0.5 g以上で良い。一実施態様において、コーティング材料はポリプロピレンである。このポリプロピレンは、ラセミダイアドの分率が、例えば約0.12～約0.88であっても良い。ラセミダイアドは、連なった2つの単量体単位が互いに鏡像異性の関係にある構成単位である。表面被覆層は、例えば上記被覆層用の樹脂とその良溶媒とを含む溶液を微多孔膜に塗布し、良溶媒を除去して樹脂濃度を上げることにより、樹脂相と良溶媒相とに分離した構造とした後、良溶媒の残部を除去することにより形成できる。

【0075】

(B) 第二の製造方法

本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する第二の方法は、第一の製造方法と同じ工程(1)～(4)を有する。第二の方法は、延伸条件及び熱処理条件において第一の方法と異なっている。熱緩和処理の後、上記と同じ熱固定処理、架橋処理、親水化処理、表面被覆処理等のいずれかを、必要に応じて、任意の順で行っても良い。

【0076】

第二の製造方法の再延伸工程は、再延伸を二段階で行うこと以外、第一の製造方法(A)と同じで条件で行うことができる。第一段階において、シートを、第二の製造方法の再延伸倍率である1.31倍～2倍の範囲内で再延伸する。例えば、再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における第二の長さ L_2 まで、 $1.31L_1 \leq L_2 \leq 2L_1$ を満たすように、約127℃以下の膜温度で少なくとも一方向にさらに溶剤除去シートを延伸し、第二段階において、再延伸シートを以下のように熱緩和処理する。再延伸温度は、例えばほぼポリエチレンの結晶分散温度 T_{cd} ～約127℃の範囲内にすればよい。

【0077】

熱緩和処理は、シートに荷重を掛けず、例えばテンタークリップを緩めた状態で、約60℃～約127℃の範囲内の温度で行えば良い。熱緩和処理は、 $1.30L_1 \leq L_3 \leq 1.5L_1$ (L_3 は熱緩和処理後の再延伸シートの再延伸方向における長さを表し、 L_1 は上記第一段階と同じである)を満たす条件で行う。 $L_3 < 1.3L_1$ となると、十分な透過性を有するポリオレフィン微多孔膜の製造が困難となる。一方 $L_3 > 1.5L_1$ となると、105℃における十分な耐熱収縮性及び十分な耐溶融収縮性を有するポリオレフィン微多孔膜の製造が困難となる。熱緩和処理工程のその他の条件は第一の方法(A)における熱緩和処理工程と同じで良い。

【0078】

[3] ポリオレフィン微多孔膜の物性及び組成

(A) 膜の物性

一実施態様において、本発明は、ポリエチレンを含むポリオレフィン微多孔膜に関し、以下の物性、約20～100 sec/100 cm³の範囲内の透気度、2,450 mN以上の突刺強度、及び1

10

20

30

40

50

2%以下の105 での熱収縮率の全てを有する。この膜は比較的厚くて良く、例えば約23 μm 以上の厚さを有しても良い。

【0079】

以下これらの物性について詳細に説明する。任意で有して良い物性についても説明する。

(1) 23 μm 以上の平均膜厚

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は、約23 μm 以上の平均膜厚を有する。
一実施態様において、平均膜厚は約23～約50 μm の範囲内、又は約23～約35 μm の範囲内である。平均膜厚は、例えば膜の機械方向に沿って5 mmの間隔で接触厚さ計により膜厚を測定し、膜厚の測定値を平均することにより求めることができる。この厚さが23 μm 未満では、特にHEV用電池の内部短絡に対する十分な防止性を有するポリオレフィン微多孔膜の製造が困難である。微多孔膜の平均膜厚は、上記製造方法において主として押出し成形体の厚さ及び延伸倍率を適宜調整することにより制御することができる。

【0080】

(2) 50～90%の空孔率

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率が約50%未満では、特にHEV用電池において、十分な電解質輸送性を有する電池の製造が困難であることがある。一方約90%を超えると、HEV用電池のセパレータとして使用するために十分な強度を有するポリオレフィン微多孔膜の製造が困難であることがある。一般的にHEV用電池は、内部短絡を十分に防止するために比較的強いセパレータを必要とする。一実施態様において、膜の空孔率は約50～約80%の範囲内である。

【0081】

(3) 20～100秒/100 cm^3 の透気度

ポリオレフィン微多孔膜は、一般的に約20～約100秒/100 cm^3 の範囲内の透気度（膜厚20 μm に換算）を有する。透気度は、JIS P8117に準拠して、例えば王研式透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）を用いて以下のようにして測定する。膜厚 T_1 の微多孔膜に対して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 に換算する。膜の透気度が約20～約100秒/100 cm^3 であると、一般的に比較的大きな容量及び良好なサイクル特性を有するHEV用電池の製造が容易である。透気度が100秒/100 cm^3 超になると、十分な容量を有する電池の製造が困難となる恐れがある。一方透気度が20秒/100 cm^3 未満では、電池内部の温度上昇時に十分な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。

【0082】

(4) 2,450 mN以上の突刺強度（膜厚20 μm に換算）

ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度（膜厚20 μm に換算）が2,450 mN未満では、内部短絡に対する十分な防止性を有するHEV用電池の製造が困難である。一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は約2,750 mN以上である。突刺強度の値は、膜厚20 μm に換算されている。その測定方法は以下の通りである。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。

【0083】

(5) 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微多孔膜の引張破断強度が長手方向及び横手方向のいずれにおいても約49,000 kPa以上であると、HEV用電池の製造時及び使用時に破膜の心配がない。引張破断強度は、例えば幅10 mmの短冊状試験片を用いてASTM D882により測定することができる。

【0084】

(6) 12%以下の熱収縮率

ポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率（膜を約105 に8時間保持した後）が、長手方向

10

20

30

40

50

及び横手方向ともに約12%を超えると、特にセパレータの端部近傍において、内部短絡に対する十分な防止性を有する電池の製造が困難であることがある。一実施態様において、特に膜をHEV用電池のセパレータとして用いる場合、熱収縮率は長手方向及び横手方向ともに約10%以下である。熱収縮率は、例えば膜を105℃に8時間保持したときの長手方向及び横手方向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ることができる。

【0085】

(7) 25%以下の溶融直前の最大収縮率

図2から明らかなように、荷重下でポリオレフィン微多孔膜を昇温させると、微多孔膜は収縮し続け、温度Tで寸法変化率（収縮率）が最大となる。温度Tを超えると、微多孔膜は急激に伸びる。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、これはこれらの条件下で膜の全部又は一部が溶融状態になることによると考えられる。温度Tにおける（溶融直前の）最大収縮率は耐溶融収縮性の指標となる。

【0086】

約135～約145℃の温度範囲内における微多孔膜の横手方向の溶融直前の最大収縮率が25%を超えると、電池のセパレータ端部が収縮し、正極と負極が直接接触してしまう恐れがあるので、内部短絡に対する十分な防止性を有するHEVの製造が困難であることがある。

【0087】

最大収縮率は以下のようにして測定することができる。微多孔膜の横手方向が長手方向となるように切り出した3mm×50mmの短冊状サンプルを、熱機械的分析装置（セイコーインスツルメンツ株式会社製、TMA/SS6000）に、チャック間距離を10mmとしてセットした。サンプルの下端に2gfの荷重をかけながら5℃/minの速度で昇温し、寸法変化を測定した。23℃における寸法に対する寸法変化率を算出し、図2に示す温度-寸法変化率曲線を得た。135～145℃の温度範囲における寸法変化率の最大値Pを溶融直前の最大収縮率とした。

【0088】

以下ポリオレフィン微多孔膜の組成について詳細に説明する。

【0089】

(B) 膜の組成

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は、(a) 超高分子量ポリエチレン及び/又は(b) 超高分子量ポリエチレンより低い分子量を有する第二のポリエチレンを含む。

【0090】

ポリオレフィン微多孔膜は、一般的にポリオレフィン溶液の調製に用いたポリオレフィンを含む。一般的にポリオレフィン微多孔膜の重量基準で1重量%未満の量であれば、少量の洗浄溶媒及び/又は成膜用溶剤が残留しても良い。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Mw/Mnに対する、膜中のポリオレフィンのMw/Mn値の違いは、約50%以下、約10%以下、約1%以下又は約0.1%以下である。

【0091】

従って、一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は、例えば約 1×10^6 以上のMwを有するUHMWPEを含む。UHMWPEは、エチレンの単独重合体のみならず、エチレンではない第一の-オレフィンを少量含有するエチレン-オレフィン共重合体でも良い。一実施態様において、第一の-オレフィン（これを含む場合）は、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル又はスチレンからなる。一実施態様において、超高分子量ポリエチレンの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 $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ の範囲である。

【0092】

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は、例えば約 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の範囲

内のMwを有する第二のポリエチレンを含む。例えば、第二のポリエチレンは、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及び鎖状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種からなるものであって良い。一実施態様において、第二のポリエチレンは高密度ポリエチレンである。第二のポリエチレンが高密度ポリエチレンである場合、そのMwは、一般的に約 $1 \times 10^5 \sim 約 5 \times 10^5$ の範囲内、又は任意で約 $2 \times 10^5 \sim 約 4 \times 10^5$ の範囲内である。第二のポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の少なくとも一種の第二の α -オレフィンを少量含有する共重合体でも良い。一実施態様において、第二のポリエチレン（単独重合体、共重合体又はこれらの両方）は、シングルサイト触媒により製造される。

【0093】

10

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜中のポリエチレンは、本質的にUHMWPE及び第二のポリエチレンからなるか、これらのみからなる。別の実施態様において、ポリエチレンは、超高分子量ポリエチレン及び高密度ポリエチレンからなる。UHMWPE及び第二のポリエチレンは、一般的にポリオレフィン組成物の説明で述べたのと同じ特性及び特徴を有する。

【0094】

ポリエチレンに加えて、ポリオレフィン微多孔膜はさらに第二のポリオレフィンを含んでも良い。第二のポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる群から少なくとも一種選ばれたもので良い。第二のポリオレフィン、単独重合体、第二のポリオレフィンと他の α -オレフィンとの共重合体、又はこれら両方であっても良い。

20

【0095】

一実施態様において、第二のポリオレフィンを用いる場合、第二のポリオレフィンは、例えば約 $1 \times 10^4 \sim 約 4 \times 10^6$ の範囲内のMwを有しても良い。

【0096】

第二のポリオレフィンに加えて、又は第二のポリオレフィン以外に、ポリオレフィン微多孔膜は、例えば約 $1 \times 10^3 \sim 約 1 \times 10^4$ の範囲内のMwを有するポリエチレンワックスをさらに含んでも良い。

【0097】

30

[4] 電池用セパレータ

このように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、分厚くて良く、かつ適切な透過性、突刺強度及び耐熱収縮性を有するので、電池用セパレータ、特にHEV用電池のセパレータとして使用することができる。

【0098】

[5] 電池

一実施態様において、ポリオレフィン微多孔膜は、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。簡略化のために、以下リチウムイオン二次電池について説明するが、本発明はこれに限定されない。

40

【0099】

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（捲回型）等にすることができる。

【0100】

50

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、 $-NaFeO_2$ 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。

【0101】

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 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、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。

【0102】

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（微多孔膜）にイオン透過性を付与することができる。その代わりに、電池は、組み立てに先立って電解液を含浸させても良い。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。

【0103】

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、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。

【0104】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0105】

[6] 実施例

実施例 1

重量平均分子量（Mw）が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）18質量％と、Mwが 2.8×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）82質量％とからなるポリエチレン（PE）組成物99.625質量部に、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0.375質量部をドライブレンドした。PE組成物について、180℃で溶融粘弾性測定装置（型番：RheoStress-300、Haake社製）により測定した貯蔵弾性率（ G' ）及び損失弾性率（ G'' ）が一致する角周波数 ω_0 は0.114 rad/secであった。また同PE組成物の融点は135℃であり、結晶分散温度 T_{cd} は90℃であった。

【0106】

UHMWPE及びHDPEのMw及びMw/Mn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

- ・ 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-ジクロロベンゼン
- ・ 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。

【0107】

10

得られた混合物25質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）]75質量部を供給し、230 及び250 rpmの条件で熔融混練して、ポリエチレン溶液を調製した。このポリエチレン溶液を二軸押出機に設けたTダイから押し出し、50 に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、厚さ1.6 mmのゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、テンター延伸機により118.5 で長手方向及び横手方向ともに5倍に同時二軸延伸した。

【0108】

20

延伸ゲル状シートを20 cm×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、バッチ式延伸機を用いて123 で横手方向に1.4倍に再延伸し、得られた再延伸シートをバッチ式延伸機に固定したまま123 で10分間熱固定処理し、平均膜厚25.0 μ mのポリエチレン微多孔膜を作製した。平均膜厚は、微多孔膜の10.5 cmの幅にわたって2.5 mmの長手方向間隔で接触厚さ計により膜厚を測定し、膜厚の測定値を平均することにより求めた（以下同じ）。

【0109】

実施例 2

延伸温度を119.5 とし、再延伸条件を122.5 で横手方向に1.6倍とし、次いで再延伸前を基準として横手方向の長さが1.4倍に122.5 で熱緩和処理した以外実施例 1 と同様にして、平均膜厚24.7 μ mのポリエチレン微多孔膜を作製した。

30

【0110】

実施例 3

配合割合がUHMWPE30質量 % 及びHDPE70質量 % のPE組成物を調製した。このPE組成物は0.0343 rad/secの α_0 、135 の融点、及び100 の結晶分散温度Tcdを有していた。同組成物を用い、ポリエチレン溶液の濃度を23質量 % とし、再延伸条件を123 で横手方向に1.6倍とし、次いで再延伸前を基準として横手方向の長さが1.4倍に123 で熱緩和処理した以外実施例 1 と同様にして、平均膜厚25.6 μ mのポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0111】

実施例 4

延伸温度を119.7 とし、再延伸条件を126.3 で横手方向に1.45倍とし、熱固定処理温度を126.3 とした以外実施例 1 と同様にして、平均膜厚25.0 μ mのポリエチレン微多孔膜を作製した。

40

【0112】

実施例 5

延伸温度を118 とし、再延伸条件を124.5 で横手方向に1.45倍とし、熱固定処理温度を124.5 とした以外実施例 1 と同様にして、平均膜厚25.0 μ mのポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0113】

比較例 1

Mwが 2.5×10^6 のUHMWPE 18質量 % と、Mwが 2.5×10^5 のHDPE 82質量 % とからなるPE組成物

50

を調製した。このPE組成物は0.0038 rad/secの ω_0 、135 の融点、及び90 の結晶分散温度Tcdを有していた。同組成物を用い、ゲル状シートの厚さを1.7 mmとし、延伸温度を119.7 とし、再延伸及び熱固定処理の温度を110 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚30.0 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0114】

比較例2

ゲル状シートの厚さを1.8 mmとし、延伸温度を119.7 とし、再延伸及び熱固定処理の温度を125 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚26.0 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0115】

10

比較例3

延伸温度を118 とし、再延伸温度及び熱固定処理温度を127.5 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚25.4 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0116】

比較例4

延伸温度を115.5 とし、再延伸及び熱固定処理の温度を128 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚23.8 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0117】

比較例5

延伸温度を119.2 とし、再延伸及び熱固定処理の温度を128 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚24.1 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

20

【0118】

比較例6

延伸温度を117 とし、再延伸条件を124.5 で横手方向に1.45倍とし、熱固定処理温度を124.5 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚25.0 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0119】

比較例7

延伸温度を118 とし、再延伸条件を124.5 で横手方向に1.25倍とし、熱固定処理温度を124.5 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚25.0 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

30

【0120】

比較例8

延伸温度を118 とし、再延伸条件を124.5 で横手方向に1.6倍とし、熱固定処理温度を124.5 とした以外実施例1と同様にして、平均膜厚25.0 μm のポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0121】

実施例1～5及び比較例1～8で得られたポリエチレン微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0122】

40

(1) 透気度 ($\text{sec}/100 \text{ cm}^3$)

透気度は王研式透気度計(旭精工株式会社製、EG0-1T)により測定した。JIS P8117に準拠して測定した透気度を、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。

【0123】

(2) 空孔率 (%)

公知の方法(質量法)により測定した。

【0124】

(3) 突刺強度 (mN)

先端が球面(曲率半径R:0.5 mm)の直径1 mmの針で、微多孔膜を2 mm/秒の速度で突

50

刺したときの最大荷重を測定した。

【 0 1 2 5 】

(4) 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。

【 0 1 2 6 】

(5) 熱収縮率(%)

微多孔膜を105℃に8時間保持したときの長手方向及び横手方向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。

【 0 1 2 7 】

(6) 溶融直前の最大収縮率

微多孔膜の横手方向が長手方向となるように切り出した3 mm×50 mmの短冊状サンプルを、熱機械的分析装置(セイコーインスツルメンツ株式会社製、TMA/SS6000)に、チャック間距離を10 mmとしてセットした。サンプルの下端に2 gfの荷重をかけながら5℃/minの速度で昇温し、寸法変化を測定した。23℃における寸法に対する寸法変化率を算出し、図2に示す温度-寸法変化率曲線を得た。135~145℃の温度範囲における寸法変化率(収縮率)の最大値Pを溶融直前の最大収縮率とした。

【 0 1 2 8 】

【表 1】

例No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリエチレン組成物						
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.5×10 ⁶ 18	2.5×10 ⁶ 18	2.5×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 18	2.5×10 ⁶ 18
HDPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.8×10 ⁵ 82	2.8×10 ⁵ 82	2.8×10 ⁵ 70	2.8×10 ⁵ 82	2.8×10 ⁵ 82
$\omega_0^{(2)}$ (rad/sec)		0.114	0.114	0.0343	0.114	0.114
製造条件						
PE 組成物の濃度 (質量%)		25	25	23	25	25
延伸						
温度 (°C)		118.5	119.5	118.5	119.7	118
倍率 (MD ⁽³⁾ ×TD ⁽⁴⁾)		5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
再延伸						
温度 (°C)		123	122.5	123	126.3	124.5
方向		TD	TD	TD	TD	TD
倍率		1.4	1.6	1.6	1.45	1.45
熱固定処理						
温度 (°C)		123	—	—	126.3	124.5
時間 (分)		10	—	—	10	10
熱緩和処理						
温度 (°C)		—	122.5	123	—	—
収縮方向		—	TD	TD	—	—
L ₃ ⁽⁵⁾		—	1.4L ₁ ⁽⁶⁾	1.4L ₁ ⁽⁶⁾	—	—
微多孔膜の物性						
平均膜厚 (μm)		25.0	24.7	25.6	25.0	25.0
透気度 (sec/100 cm ³)		83	89	89	98	91
空孔率 (%)		58.5	57.6	57.8	52.5	56.2
突刺強度 (mN)		2,781	3,036	3,224	2,911	3,018
引張破断強度 (kPa)						
MD		52,293	58,055	56,801	49,980	52,430
TD		59,172	66,856	73,049	75,558	77,910
熱収縮率 (%)						
MD		9.8	9.6	9.8	4.1	6.8
TD		10.4	6.4	6.3	6.5	11.8
溶融直前の最大収縮率 (%)						
MD		13	15	13	17	18
TD		18	16	19	18	18

【 0 1 2 9 】

表 1 (続き)

例No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリエチレン組成物					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.5×10^6 18	2.5×10^6 18	2.5×10^6 18	2.5×10^6 18
HDPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.5×10^5 82	2.5×10^5 82	2.8×10^5 82	2.8×10^5 82
ω_0 ⁽²⁾ (rad/sec)		0.0038	0.0038	0.114	0.114
製造条件					
PE 組成物の濃度 (質量%)		25	25	25	25
延伸					
温度 (°C)		119.7	119.7	118	115.5
倍率 (MD ⁽³⁾ ×TD ⁽⁴⁾)		5×5	5×5	5×5	5×5
再延伸					
温度 (°C)		110	125.0	127.5	128.0
方向		TD	TD	TD	TD
倍率		1.4	1.4	1.4	1.4
熱固定処理					
温度 (°C)		110	125	127.5	128
時間 (分)		10	10	10	10
熱緩和処理					
温度 (°C)		—	—	—	—
収縮方向		—	—	—	—
L ₃ ⁽⁵⁾		—	—	—	—
微多孔膜の物性					
平均膜厚 (μm)		30.0	26.0	25.4	23.8
透気度 (sec/100cm ³)		75	81	123	174
空孔率 (%)		63.0	54.8	51.4	47.1
突刺強度 (mN)		1,960	2,009	3,896	4,688
引張破断強度 (kPa)					
MD		30,380	30,380	77,753	101,587
TD		31,360	31,360	91,846	111,093
熱収縮率 (%)					
MD		17.0	6.1	3.3	2.6
TD		25.0	7.2	4.3	3.8
溶融直前の最大収縮率 (%)					
MD		17	10	14	22
TD		17	11	25	28

【 0 1 3 0 】

表 1 (続き)

10

20

30

40

例No.	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ポリエチレン組成物				
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.5×10 ⁶ 18	2.5×10 ⁶ 18	2.5×10 ⁶ 18
HDPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.8×10 ⁵ 82	2.8×10 ⁵ 82	2.8×10 ⁵ 82
ω_0 ⁽²⁾ (rad/sec)		0.114	0.114	0.114
製造条件				
PE 組成物の濃度 (質量%)	25	25	25	25
延伸				
温度 (°C)	119.2	117	118	118
倍率 (MD ⁽³⁾ ×TD ⁽⁴⁾)	5×5	5×5	5×5	5×5
再延伸				
温度 (°C)	128	124.5	124.5	124.5
方向	TD	TD	TD	TD
倍率	1.4	1.45	1.25	1.6
熱固定処理				
温度 (°C)	128	124.5	124.5	124.5
時間 (分)	10	10	10	10
熱緩和処理				
温度 (°C)	—	—	—	—
収縮方向	—	—	—	—
L_3 ⁽⁵⁾	—	—	—	—
微多孔膜の物性				
平均膜厚 (μm)	24.1	25.0	25.0	25.0
透気度 (sec/100cm ³)	118	103	117	76
空孔率 (%)	47.7	55.6	52.8	58.7
突刺強度 (mN)	3,222	3,440	2,920	3,097
引張破断強度 (kPa)				
MD	67,600	61,250	60,466	46,452
TD	72,050	87,318	63,602	88,592
熱収縮率 (%)				
MD	2.5	6.6	6.3	7.2
TD	3.4	13.3	8.3	15.3
溶融直前の最大収縮率 (%)				
MD	5	20	19	17
TD	10	18	18	18

【 0 1 3 1 】

注：(1) Mwは重量平均分子量を表す。

(2) 溶融粘弾性測定により得られた貯蔵弾性率 (G') 及び損失弾性率 (G'') が一致した角周波数。測定温度：180 。

(3) MDは長手方向を表す。

(4) TDは横手方向を表す。

(5) L_3 は微多孔膜の熱緩和処理後の再延伸方向の長さを表す。

(6) L_1 は微多孔膜の再延伸前の再延伸方向の長さを表す。

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜は、 ω_0 が 0.01 rad/sec 以上の PE 組成物を用いて、118 以上で延伸し、(a) 1.3 ~ 1.5 倍の範囲内で 127 以下で再延伸した後 127 以下で熱固定処理するか、(b) 式(1) : $1.3L_1 \leq L_3 \leq 1.5L_1$ (ただし L_1 は微多孔膜の再延伸前の再延伸方向の長さであり、 L_3 は微多孔膜の熱緩和処理後の再延伸方向の長さである) を満たすように、127 以下で再延伸した後 127 以下で熱緩和処理することにより得た。これらの条件を満たしているため、これらの膜は、平均膜厚が 23 μm 以上でありながら、20 ~ 100 sec/100 cm^3 の範囲内の透気度、2,450 mN 以上の突刺強度、及び 12% 以下の熱収縮率 (105) を有すると考えられる。

【 0 1 3 3 】

これに対して、比較例 1 及び 2 の微多孔膜は、 ω_0 が 0.01 rad/sec 未満の PE 組成物を用いたので、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より突刺強度が劣っていた。比較例 3 の微多孔膜は、再延伸及び熱固定処理の温度が 127 超であるので、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より透過性が劣っていた。比較例 4 の微多孔膜は、延伸温度が 118 未満で、再延伸及び熱固定処理の温度が 127 超であるので、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より空孔率が低く、透過性及び耐溶融収縮性が劣っていた。比較例 5 の微多孔膜は、再延伸及び熱固定処理の温度が 127 超であるので、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より透過性が劣り、空孔率も低かった。比較例 6 の微多孔膜は、延伸温度が 118 未満であるので、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より耐熱収縮性が劣っていた。比較例 7 の微多孔膜は、再延伸の倍率が 1.3 倍未満であるので、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より透過性が劣っていた。比較例 8 の微多孔膜は、再延伸の倍率が 1.5 倍超であるにもかかわらず、実施例 1 ~ 5 の微多孔膜より耐熱収縮性が劣っていた。これは上記式(1)を満たす熱緩和処理を行っていないためと考えられる。

【 0 1 3 4 】

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] (1) 成膜用溶剤、及び 0.01 rad/sec 以上の粘弾性角周波数 ω_0 (溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' が一致する角周波数) を有するポリエチレン系樹脂を混合してポリオレフィン溶液を調製し、
- (2) 前記ポリオレフィン溶液を押し出して押し出し成形体を形成し、前記押し出し成形体を前記押し出し成形体のゲル化温度以下まで冷却して冷却押し出し成形体を形成し、
- (3) 前記冷却押し出し成形体を、約 118 以上の温度で延伸して延伸シートを形成し、
- (4) 前記延伸シートから少なくとも一部の前記成膜用溶剤を除去して溶剤除去シートを形成し、
- (5) (a) 再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における最終的な長さ L_2 まで、 $1.3L_1 \leq L_2 \leq 1.5L_1$ を満たすように、約 127 以下の膜温度でシートの少なくとも一側方にさらに前記溶剤除去シートを延伸し、再延伸シートを 127 以下で熱固定処理するか、
(b) 再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における第二の長さ L_2 まで、 $1.31L_1 \leq L_2 \leq 2L_1$ を満たすように、約 127 以下の膜温度でシートの少なくとも一側方にさらに前記溶剤除去シートを延伸し、 $1.3L_1 \leq L_3 \leq 1.5L_1$ (L_3 は熱緩和処理後の再延伸シートの再延伸方向における長さを表す) を満たす条件で熱緩和処理するポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
- [2] [1] に記載の方法において、さらに工程(4)と(5)の間に、前記溶剤除去シート中の少なくとも一部の揮発性の種を除去する工程を有する方法。
- [3] [1] 又は [2] に記載の方法において、さらに以下の工程：(6) 前記ポリオレフィン膜を熱緩和処理する工程、(7) 前記ポリオレフィン膜を架橋する工程、(8) 前記ポリオレフィン膜を親水化処理する工程、及び(9) 前記ポリオレフィン膜を多孔性物質でコーティングする工程のうちの少なくとも一つを任意の順で行う方法。
- [4] [1] ~ [3] のいずれかに記載の方法において、前記成膜用溶剤が、脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、鉱油留分及びフタル酸エステルのうちの一つ以上である方法。
- [5] [1] ~ [4] のいずれかに記載の方法において、前記第一の溶剤が、25 の温度で約 30 ~ 約 500 cSt の粘度を有する流動パラフィンである方法。

- [6] [1] ~ [5]のいずれかに記載の方法において、(a) 前記ポリエチレン系樹脂と前記成膜用溶剤の混合を、ほぼ前記ポリエチレン系樹脂の融点から、前記ポリエチレン系樹脂の融点より約80 高い温度の範囲で、二軸押出機中で溶融混練することにより行い、
(b) 前記ポリオレフィン溶液中の前記ポリオレフィンの量を、前記ポリオレフィン溶液の質量基準で、約1 ~ 約75質量%の範囲とし、
(c) 長方形の口金を有し、約0.1 ~ 約5 mmの範囲のギャップを有する少なくとも一つのシート用ダイに、前記ポリオレフィン溶液を導き、押出しの間前記ポリオレフィン溶液を約140 ~ 約250 の温度に保持し、前記ポリオレフィン溶液の押出し速度を約0.2 m / 分 ~ 約15 m / 分の範囲とし、
(d) 前記冷却工程(2)を50 / 分以上の冷却速度で行い、
(e) 前記延伸工程(3)を、前記冷却押出し成形体の第一及び第二の側方の少なくとも一方において約9 ~ 約400倍の範囲の延伸倍率で行い、
(f) 塩素化炭化水素、エーテル、ケトン、鎖状フルオロカーボン、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル及びこれらの混合物である揮発性溶媒のうちの一つ以上を含む洗浄溶媒により、前記延伸シートから前記成膜用溶剤を除去する方法。
- [7] [1] ~ [6]のいずれかに記載の方法において、前記ポリエチレン系樹脂が、(i) 約 1×10^6 以上のMwを有するポリエチレン、(ii) 1×10^6 未満のMwを有するポリエチレン、又は(i)及び(ii)の両方を含む方法。
- [8] [1] ~ [7]のいずれかに記載の方法において、前記ポリオレフィン溶液が、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・
-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィンをさらに含む方法。
- [9] [1] ~ [8]のいずれかに記載の方法において、前記ポリエチレン系樹脂が、超高分子量ポリエチレン及び高密度ポリエチレンを含み、前記ポリオレフィン溶液が、さらに約 1×10^4 ~ 約 4×10^6 の範囲のMwを有するポリプロピレンを含む方法。
- [10] [1] ~ [9]のいずれかに記載の方法により製造されたポリオレフィン微多孔膜。
- [11] (a) 透気度が20 ~ 100 sec/100 cm³の範囲であり、(b) 突刺強度が2,450 mN以上であり、(c) 105 での熱収縮率が12%以下であるポリオレフィン微多孔膜。
- [12] [11]に記載の膜において、膜厚が約23 µm以上である膜。
- [13] [12]に記載の膜において、0.01 rad/sec以上の粘弾性角周波数 ω_0 (溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率G'及び損失弾性率G''が一致する角周波数)を有するポリエチレンを含む膜。
- [14] [11] ~ [13]のいずれかに記載の膜において、前記ポリエチレンが、(i) 約 1×10^6 以上のMwを有するポリエチレン、(ii) 1×10^6 未満のMwを有するポリエチレン、又は(i)及び(ii)の両方を含む膜。
- [15] [14]に記載の膜において、前記約 1×10^6 以上のMwを有するポリエチレンがエチレンホモポリマーである膜。
- [16] [14]に記載の膜において、前記 1×10^6 未満のMwを有するポリエチレンが、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及び鎖状低密度ポリエチレンのうちの少なくとも一種である膜。
- [17] [16]に記載の膜において、前記 1×10^6 未満のMwを有するポリエチレンが、約 1×10^5 ~ 約 5×10^5 の範囲のMwを有する高密度ポリエチレンである膜。
- [18] [14]に記載の膜において、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・
-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の第二のポリオレフィンをさらに含む膜。
- [19] [18]に記載の膜において、前記ポリエチレンが超高分子量ポリエチレン及び高密度ポリエチレンであり、前記第二のポリオレフィンがポリプロピレンである膜。
- [20] [10] ~ [19]のいずれかに記載の膜からなる電池用セパレータ。

10

20

30

40

50

[21] 電解液、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セパレータを有し、前記セパレータが、 0.01 rad/sec 以上の粘弾性角周波数 ω_0 (溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' が一致する角周波数) を有するポリエチレンを含み、(a) 12%以下の 105° での熱収縮率、(b) 約 $20 \sim 100 \text{ sec}/100 \text{ cm}^3$ の範囲の透気度 (前記セパレータを電池に入れる前に測定)、(c) $2,450 \text{ mN}$ 以上の突刺強度、及び(d) 約 $23 \mu\text{m}$ 以上の膜厚を有する電池。

[22] [21]に記載の電池において、前記電池が、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル - 水素二次電池、ニッケル - カドミウム二次電池、ニッケル - 亜鉛二次電池、又は銀 - 亜鉛二次電池である電池。

[23] [21]又は[22]に記載の電池において、前記正極が、集電体と、その上に設けられたリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質層とを有する電池。

10

[24] [21] ~ [23]のいずれかに記載の電池において、前記電解液が、有機溶媒に溶解したリチウム塩を含む電池。

[25] (1) 成膜用溶剤、及び 0.01 rad/sec 以上の粘弾性角周波数 ω_0 (溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' が一致する角周波数) を有するポリエチレン系樹脂を混合してポリオレフィン溶液を調製し、

(2) 前記ポリオレフィン溶液を押し出して押し出し成形体を形成し、前記押し出し成形体を前記押し出し成形体のゲル化温度以下まで冷却して冷却押し出し成形体を形成し、

(3) 前記冷却押し出し成形体を、約 118° 以上の温度で延伸して延伸シートを形成し、

(4) 前記延伸シートから少なくとも一部の前記成膜用溶剤を除去して溶剤除去シートを形成し、

20

(5) (a) 再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における最終的な長さ L_2 まで、 $1.3L_1 \sim L_2 \sim 1.5L_1$ を満たすように、約 127° 以下の膜温度でシートの少なくとも一側方にさらに前記溶剤除去シートを延伸し、再延伸シートを 127° 以下で熱固定処理するか、

(b) 再延伸前の再延伸方向の長さ L_1 から、再延伸方向における第二の長さ L_2 まで、 $1.31L_1 \sim L_2 \sim 2L_1$ を満たすように、約 127° 以下の膜温度でシートの少なくとも一側方にさらに前記溶剤除去シートを延伸し、 $1.3L_1 \sim L_3 \sim 1.5L_1$ (L_3 は熱緩和処理後の再延伸シートの再延伸方向における長さを表す)を満たす条件で熱緩和処理し、

(6) 前記セパレータの第一の表面の近傍に負極を配置し、前記セパレータの第二の表面の近傍に正極を配置し、リチウムイオンを含む電解液を前記セパレータに含浸させる電池の製造方法。

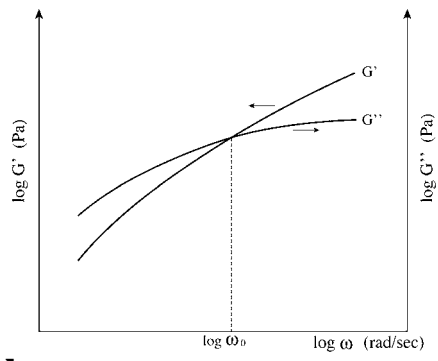
30

[26] [25]に記載の方法において、前記電池が二次電池である方法。

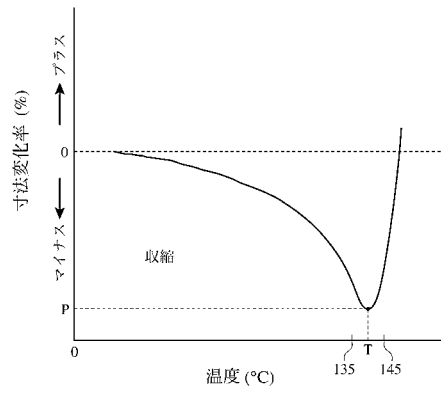
[27] [25]又は[26]に記載の方法において、前記セパレータが、(a) 12%以下の 105° での熱収縮率、(b) 約 $20 \sim 100 \text{ sec}/100 \text{ cm}^3$ の範囲の透気度 (工程(6)の前に測定)、(c) $2,450 \text{ mN}$ 以上の突刺強度、及び(d) 約 $23 \mu\text{m}$ 以上の膜厚を有する方法。

[28] [25] ~ [27]のいずれかに記載の方法において、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方法。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 0 3 6 2 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 6 7 8 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 9 / 0 0

C 0 8 J 9 / 2 6

H 0 1 M 2 / 1 6