

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7409301号
(P7409301)

(45)発行日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(24)登録日 令和5年12月25日(2023.12.25)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 9/26 (2006.01)

C 0 8 J 9/26 1 0 2

H 0 1 M 50/417(2021.01)

C 0 8 J 9/26 C E S

H 0 1 G 11/52 (2013.01)

H 0 1 M 50/417

H 0 1 G 9/02 (2006.01)

H 0 1 G 11/52

H 0 1 G 9/02

請求項の数 6 (全24頁)

(21)出願番号	特願2020-506288(P2020-506288)	(73)特許権者	000003159
(86)(22)出願日	令和1年11月28日(2019.11.28)		東レ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/046551		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87)国際公開番号	WO2020/137336	(72)発明者	陳 燕仔
(87)国際公開日	令和2年7月2日(2020.7.2)		栃木県那須塩原市井口1190番13
審査請求日	令和4年11月7日(2022.11.7)		東レ株式会社那須工場内
(31)優先権主張番号	特願2018-242785(P2018-242785)	(72)発明者	金田 敏彦
(32)優先日	平成30年12月26日(2018.12.26)		栃木県那須塩原市井口1190番13
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東レ株式会社那須工場内
		(72)発明者	竹田 健人
			栃木県那須塩原市井口1190番13
			東レ株式会社那須工場内
		(72)発明者	大友 崇裕
			栃木県那須塩原市井口1190番13
			東レ株式会社那須工場内
			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ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

透気抵抗度が300秒/100cm³以上500秒/100cm³以下、空孔率が18%以上30%以下及び幅方向における引張伸度が105%以上、膜厚が6μm未満、示差走査熱量計で測定した融解吸熱量が200J/g以下であるポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】

前記ポリオレフィン微多孔膜は、密度0.920g/m³以上0.970g/m³以下、重量平均分子量1×10⁴以上1×10⁶未満、かつ、分子量分布10以上20以下の長鎖分岐ポリエチレンを50質量%以上含む請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項3】

機械方向の引張強度が230MPa以上である請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項4】

幅方向の引張伸度が150%以上である請求項1～3のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項5】

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を含むセパレータを用いてなる電池。

【請求項6】

密度0.920g/m³以上0.970g/m³以下、重量平均分子量1×10⁴以上1×

1 0⁶未満、かつ、分子量分布 1 0 以上 2 0 以下の長鎖分岐ポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂を可塑剤と共に熔融混練して樹脂溶液を得る工程と、

前記樹脂溶液をダイから吐出して冷却し、ゲル状シートを形成する工程と、

前記ゲル状シートを 1 2 0 以下にて面倍率 2 5 倍以下にて同時二軸湿式延伸する工程と、

前記湿式延伸後のゲル状シートから可塑剤を抽出して乾燥する工程と、

前記乾燥工程の後に、1 3 0 以下にて面倍率 1 . 0 倍で熱固定する工程を含むことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法であって、

得られるポリオレフィン微多孔膜が、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であるポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

10

【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ポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

微多孔膜は、ろ過膜、透析膜などのフィルター、電池用セパレータや電解コンデンサー用のセパレータなどの種々の分野に用いられる。これらの中でも、ポリオレフィンを材料とする微多孔膜は、耐薬品性、絶縁性、機械的強度などに優れ、シャットダウン特性を有するため、二次電池用セパレータとして広く用いられる。

20

【0 0 0 3】

電池は外部短絡が発生すると瞬間的に大電流が流れ、発熱やガスが発生するおそれがある。そこで、セパレータには異常発熱時に孔が閉塞し、電池反応を遮断するシャットダウン特性が求められる。また、二次電池は使用時に落下や圧縮などの衝撃が加わることが想定され、電極の変形による電極間の接触により電池が短絡するおそれがあり、これを抑制するためにセパレータには電極の変形に追従できる程度の引張伸度が求められる。さらに、近年の携帯電話や電気自動車の長寿命化に伴って、二次電池は多数回に亘って充放電が繰り返されても電池使用初期と同レベルの容量を維持するサイクル特性が求められており、セパレータには高い空孔率が要求されている。

【0 0 0 4】

30

特許文献 1 の参考実験 2 において、膜厚が 4 μm であり、透気抵抗度が 3 8 0 秒あるいは 4 2 0 秒のポリエチレン製セパレータが開示されている。

【0 0 0 5】

特許文献 2 の実施例 2 では、可塑剤を抽出除去した原反シートを用いて 2 段の同時二軸延伸を行い、膜厚 2 . 7 μm 、透気抵抗度 3 1 5 秒 / 1 0 0 m l 、空孔率 1 6 % 及び伸び 3 6 % のセパレータが開示されている。

【0 0 0 6】

特許文献 3 の実施例 6 では、 M_w が $5 . 6 \times 10^5$ の高密度ポリチレン及び M_w が $1 . 6 \times 10^6$ のポリプロピレン 5 0 質量 % を三層セパレータのうちの間層の原料として用いて、1 1 3 にて湿式延伸を行った後、1 2 4 の温度で T D に 1 . 6 倍に再延伸を行うことにより、膜厚 6 μm 、透気抵抗度 4 7 0 秒 / s e c の多層セパレータが得られることが開示されている。

40

【0 0 0 7】

特許文献 4 においても、実施例 1 では、 $7 . 5 \times 10^5$ の M_w の第一のポリエチレン樹脂 6 0 重量 % と、 $1 . 9 \times 10^6$ の M_w 第二のポリエチレン樹脂 4 0 重量 % を三層セパレータの間層の原料として用いて、1 1 2 . 5 にて湿式延伸を行った後、1 2 2 の温度で T D に 1 . 2 倍に再延伸を行うことにより、膜厚 2 0 μm 、透気抵抗度 2 8 0 秒 / s e c 、空孔率 4 9 % 及び伸び 1 5 0 % の多層セパレータが得られることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

【文献】特開 2 0 0 6 - 3 2 2 4 6 号公報

【文献】特開平 1 1 - 6 0 7 9 0 号公報

【文献】国際公開 2 0 1 5 / 1 8 2 6 8 9 号

【文献】特表 2 0 1 3 - 5 1 7 1 5 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

二次電池、例えばリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いため、パーソナルコンピュータ、携帯電話などに用いる電池として広く使用されている。また、二次電池は、電気自動車やハイブリッド自動車のモータ駆動用電源としても期待されている。

10

【 0 0 1 0 】

近年、二次電池のエネルギー密度の高密度化による電極の体積の増加に伴い、セパレータの薄膜化が要求されている。しかしながら、セパレータの膜厚が薄くなると構成する樹脂量が少なくなるため、膜厚が厚いセパレータと比べてシャットダウン機能が起こりにくくなる。また、空孔率はイオンの通りやすさやデンドライトに関する要求特性に応じて設計変更が求められる物性であるが、膜厚が薄くなるほど膜そのものの強度が弱くなり自立した膜としての使用が困難になるため高い空孔率とする調整の範囲に限りがある。そのためセパレータが薄膜化すればする程、シャットダウン機能と空孔率の両立が困難になる。更に、一般的には薄膜化と高い空孔率は延伸倍率を高くすることで調整されるが、高延伸によりポリオレフィン樹脂の結晶化が進行するため得られるセパレータは引張伸度が小さくなる。

20

【 0 0 1 1 】

以上のように薄膜のセパレータではシャットダウン機能、高い引張伸度と高い空孔率のバランスをとるのがより難しくなる。上述した特許文献 1 ~ 4 には、シャットダウン機能、引張伸度と空孔率のバランスに優れた薄膜セパレータには言及されていない。

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、6 μm 未満の薄膜でありながら、特定の透気抵抗、空孔率と引張伸度とを有することでシャットダウン特性、サイクル特性及び耐衝撃性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜およびその製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

従来のシャットダウン機能という、シャットダウンする温度を評価しており、できるだけ早い段階（低い温度）で電流の流れを停止させることが好ましいとされている。本発明者らは薄膜セパレータの場合にはシャットダウン温度を低くするだけでは十分に機能を発揮できず、薄膜セパレータにおいては、透気抵抗度のある一定範囲にすることで電池の昇温速度を緩やかにすることで十分なシャットダウン機能を発現できることを見出した。

(1) 透気抵抗度が 3 0 0 秒 / 1 0 0 cm^3 以上 5 0 0 秒 / 1 0 0 cm^3 以下、空孔率が 1 8 % 以上 3 0 % 以下及び幅方向における引張伸度が 1 0 5 % 以上、膜厚が 6 μm 未満であるポリオレフィン微多孔膜。

40

(2) 前記ポリオレフィン微多孔膜は分子量分布 1 0 以上 2 0 以下の長鎖分岐ポリエチレンを 5 0 質量 % 以上含む (1) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(3) 機械方向の引張強度が 2 3 0 M P a 以上である (1) または (2) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(4) 幅方向の引張伸度が 1 5 0 % 以上である (1) ~ (3) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(5) 示差走査熱量計で測定した融解吸熱量が 2 0 0 J / g 以下である (1) ~ (4) のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜を含むセパレータを用いてなる電池。

50

(7) 長鎖分岐ポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂を可塑剤と共に熔融混練して樹脂溶液を得る工程と、
前記樹脂溶液をダイから吐出して冷却し、ゲル状シートを形成する工程と、
前記ゲル状シートを120以下にて面倍率25倍以下にて同時二軸湿式延伸する工程と、
前記湿式延伸後のゲル状シートから可塑剤を抽出して乾燥する工程と、
を含むことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(8) 前記乾燥工程の後に、130以下にて面倍率1.0倍で第二熱固定する工程を有する(7)に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、6 μ m未満の薄膜でありながら、特定の透気抵抗、空孔率と引張伸度とを有するシャットダウン機能が速やかに働くポリオレフィン微多孔膜を提供できる。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、これを用いた電池に速やかなシャットダウン性能、サイクル特性及び耐衝撃性の優れたバランス特性を付与することができるものであり、電池の高容量化に適した薄膜であり、且つ高い安全性を担保可能な膜である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1及び比較例5にて得られる微多孔膜における温度に対する透気抵抗度の曲線と一次近似直線を示す。

【図2】実施例2及び比較例1、6にて得られる微多孔膜における温度に対する透気抵抗度の曲線と一次近似直線を示す。

【図3】実施例3及び比較例3にて得られる微多孔膜における温度に対する透気抵抗度の曲線と一次近似直線を示す。

【図4】実施例4及び比較例2、4にて得られる微多孔膜における温度に対する透気抵抗度の曲線と一次近似直線を示す。

【図5】実施例1にて得られるDSC曲線を示す特性図である。

【図6】比較例1にて得られるDSC曲線を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の本実施形態について説明する。なお、本発明は以下説明する実施形態に限定されるものではない。

【0017】

1. ポリオレフィン微多孔膜

本発明の微多孔膜は、透気抵抗度が300秒/100cm³以上500秒/100cm³以下、空孔率が18%以上30%以下及び幅方向における引張伸度が105%以上、膜厚が6 μ m未満であるポリオレフィン微多孔膜である。本発明は後述する原料を用いると共に延伸調整により、DSC測定で得られる微多孔膜の融解吸熱量を融解しやすく、かつ膜強度を著しく低下させない範囲に調整することで得ることができる。

【0018】

[透気抵抗度]

6 μ m未満の微多孔膜の透気抵抗度の下限は、300秒/100cm³以上であり、上限は、500秒/100cm³以下である。微多孔膜の透気抵抗度が前記下限より下回るとシャットダウン機能が低下してしまう。また、微多孔膜の透気抵抗度が前記上限を上回るとイオンが電極間において行き来しにくくなり、インピーダンスの増加につながり電池サイクル特性やレート特性が低下してしまう。

【0019】

微多孔膜の透気抵抗度の下限は350秒/100cm³以上であることが好ましい。上限は450秒/100cm³以下であることが好ましく、420秒/100cm³以下であることがより好ましい。透気抵抗度が上記範囲である場合、微多孔膜を二次電池用セパレータとして用いた際、イオン透過性に優れるので、二次電池のインピーダンスが低位に

10

20

30

40

50

て推移して電池出力が良好となる。透気抵抗度は、後述するDSC測定で得られる微多孔膜の融解吸熱量を融解しやすく、かつ膜強度を著しく低下させない範囲に調節することにより、上記範囲とすることができる。

【0020】

上記6 μ m未満の微多孔膜の透気抵抗度を10 μ m以上で換算した厚膜の二次電池用セパレータの透気抵抗度は、出力特性やサイクル特性の保持の観点から好ましいといわれている範囲の上限を外れる。厚膜セパレータにおいては本発明を用いることは電池内でのイオンの移動がしにくくなるため好ましくない。微多孔膜が薄膜だからこそ電池の出力特性などを損なわない状態で電池安全性を向上させることができるため、上記範囲が有効である。

10

【0021】

本発明では、敢えてこのような範囲に透気抵抗度に設定している理由としては、微多孔膜を膜厚方向に空気が通りにくいということであり、言い換えるとイオンが当該微多孔膜を通り抜ける際の流路が長く（滞留時間が長く）且つ孔径が細いということである。これにより上記微多孔膜を電池に組み込んだ時、イオンが微多孔膜を通り抜けるにあたって要する時間をできるだけ長く設定することにより、外部短絡するとき、電池の温度上昇速度を抑えることができる。そして、薄膜であっても電池の温度上昇によるセパレータの熔融破膜が起こる前にシャットダウン機能を発現することができる。

【0022】

微多孔膜の透気抵抗度は透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）を用いて、JIS P-8117に準拠した方法で測定した値を6 μ m換算することで求めることができる。

20

【0023】

〔空孔率〕

微多孔膜の空孔率の下限は18%以上で上限は30%以下である。微多孔膜の空孔率が18%より下回るとサイクル特性が低下する。また、微多孔膜の空孔率が30%を上回るとシャットダウン機能が低下する。本発明では、後述するように、分岐鎖の長い長鎖分岐ポリエチレンを微多孔膜の原料として使用すると共に、この長鎖分岐ポリエチレンにおける低分子量成分が製造後の微多孔膜の内部であっても動きやすいようにしている。後述のDSC測定で得られる微多孔膜の融解吸熱量を融解しやすく、かつ膜強度を著しく低下させない範囲に調節して、長鎖分岐ポリエチレンが孔形成と融解挙動に寄与するようにしている。そのため、長鎖分岐ポリエチレンによって多数の小さな孔が形成されるので、結果として高い空孔率を達成している。従って、イオンが十分に微多孔膜を通り抜け可能で優れたサイクル特性を持ちつつも、シャットダウン機能が速やかに働く薄膜を得ることができる。

30

【0024】

空孔率は、微多孔膜の膜厚、面積、質量、密度（例えばポリエチレンのみの場合、0.99g/cm³とする）から算出することができる。微多孔膜の膜厚、面積、質量を測定し、以下の式によって空孔率を算出した。

空孔率（%）＝1－質量／（膜厚×面積×密度）

40

ポリオレフィン微多孔膜の密度はK7112：1999に準拠した方法により求めることができる。

【0025】

〔引張伸度〕

微多孔膜の幅方向（TD）の引張伸度の下限は、105%以上である。微多孔膜のTDの引張伸度が前記下限を下回ると耐衝撃性など安全性が低下してしまう。微多孔膜のTDの引張伸度の下限は、150%以上であることが好ましく、180%以上であることがより好ましい。微多孔膜のTDの引張伸度の上限は、300%以下であることが好ましく、200%以下であることがより好ましい。

【0026】

50

落下や圧縮などで電池に衝撃が加わったとき、電極の変形に微多孔膜が追従して電池の短絡を抑制するためには、微多孔膜はTDにおいて良好に伸びる必要があり、その範囲としては上記の通りである。

【0027】

電池の内部において微多孔膜のMDは電池捲回方向と同じであり、微多孔膜のTDの寸法は電池の幅方向の寸法に相当している。従って、電池に衝撃が加わった時、微多孔膜のTDにおいて十分な引張伸度を持たせるよう、強度と伸度のバランス（タフネス）を引張伸度が高めになるように調整すると、衝撃に伴って電極が変形しても、その変形に微多孔膜が追従できるので、電池の幅方向両端部において電極が露出しなくなり、短絡が防止される。また、このような範囲の伸度に設定することにより、微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電極の凹凸、電池の変形、電池発熱による内部応力発生等に対して、セパレータが追従できる。

10

【0028】

微多孔膜のMDの引張伸度の下限は、50%以上が好ましく、100%以上であることがより好ましく、110%以上であることがさらに好ましい。微多孔膜のMDの引張伸度の上限は、200%であることが好ましく、150%以下であることがより好ましく、120%以下であることがさらに好ましい。微多孔膜のMDの破断伸度が上記の範囲である場合、コート層を塗工する時に高い張力が加わった場合も変形しにくく、シワも発生しにくいので塗工欠陥が抑制され塗工表面の平面性が良いので好ましい。

【0029】

引張伸度は室温25℃にてチャック間距離20mm、幅10mmの短冊状の微多孔膜を用いて、ASTM D-882Aに準拠した方法で測定できる。

20

【0030】

〔膜厚〕

微多孔膜の膜厚の上限は、6μm未満である。上限以上になると組み込まれた電池体積あたりのエネルギー密度が低下してしまう。微多孔膜の膜厚の上限は、好ましくは5μm以下であり、下限は、好ましくは1μm以上、より好ましくは3μm以上である。微多孔膜の膜厚が上記範囲内であると、微多孔膜を電池用セパレータとして使用する際、電池パッケージの内部において正極、負極及びセパレータからなる積層体の捲回数を増やすことができるので、電池容量が向上する。即ち、薄膜セパレータを用いることにより、電池の単位体積あたりのエネルギー密度を増加することができる。微多孔膜の膜厚は、接触厚み計により測定することができる。

30

【0031】

〔引張強度〕

微多孔膜の機械方向（MD）の引張強度の下限は、230MPa以上が好ましく、より好ましくは250MPa以上である。微多孔膜のMDの引張強度の上限は、400MPa以下であることが好ましく、300MPa以下であることがより好ましい。微多孔膜のMDの引張強度が上記範囲である場合、高い張力が加えられた場合においても破断しにくく、高い耐久性が要求される用途に用いることができる。例えば、上記のような強度に優れた微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電池作製時や電池使用時における短絡を抑制するとともに、高い張力を加えながらセパレータを捲回可能となり、電池の高容量化を図ることができる。また、薄膜化した微多孔膜の少なくとも一方の表面にコーティング層を形成する場合、より高いMDの引張強度が要求される。よって、コーティング層の塗工性を向上させるという観点から、MDの引張強度が上記範囲である場合、塗工用の基材として好適に用いることができる。

40

【0032】

微多孔膜のTDの引張強度の下限は、好ましくは100MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上である。微多孔膜のTDの引張強度の上限は、好ましくは300MPa以下である。

【0033】

50

〔微多孔膜の融解吸熱量（ H ）〕

微多孔膜の融解吸熱量（ H ）の上限は 200 J/g 以下となることが好ましく、 190 J/g 以下であることがより好ましく、 180 J/g 以下であることがさらに好ましい。ここで微多孔膜の融解吸熱量（ H ）とは示差走査熱量計による測定で得られる融解熱曲線の面積を融解吸収量としたときの微多孔膜の重量当たりの融解吸熱量である。

【0034】

微多孔膜が吸収する熱量が上記範囲の場合には、微多孔膜を構成する樹脂が極わずかな熱量を吸収しただけでも軟化や溶融が起こりやすいということになる。そのため、シャットダウン機能が速やかに起こることに繋がり、また微多孔膜が伸びやすい。このような特性を示す微多孔膜を得るためには、後述の長鎖分岐ポリエチレンを原料として使用すると共に、この樹脂ができるだけ結晶化しないように、延伸温度や延伸倍率などの製造条件を設定することが必要である。従って、長鎖分岐ポリエチレンがそのような状態を保つことにより、当該ポリエチレンがフィブリルの形成に寄与するので、電池に対して衝撃が加わった時の耐性を持つようにTDにおける引張伸度を確保しながら、良好なサイクル特性が得られるまでの空孔率を担保できる。一方、上記融解吸熱量が小さすぎる場合には、樹脂が軟化、溶融しても孔を塞ぐレベルまで樹脂が流れにくいことがあり、従って融解吸熱量の下限は、 100 J/g 以上である。

10

【0035】

〔最大細孔径と平均流量孔径〕

最大細孔径の上限は、 50 nm 以下であることが好ましく、 40 nm 以下であることがより好ましく、 35 nm 以下であることがさらに好ましい。最大細孔径の下限は、 15 nm 以上であることが好ましく、 20 nm 以上あることがより好ましい。

20

【0036】

平均流量孔径の上限は、 40 nm 以下であることが好ましく、 30 nm 以下であることがより好ましく、 25 nm 以下であることがさらに好ましい。平均流量孔径の下限は、 10 nm 以上であることが好ましく、 15 nm 以上であることがより好ましく、 20 nm 以上であることがさらに好ましい。

【0037】

このような範囲の平均流量孔径は、一般的には小さいレベルの値と言えるが、このように設定した理由としては、既述のシャットダウン機能や透気抵抗度と関連している。即ち、既述のように透気抵抗度を高めに設定することによってシャットダウン機能を発現しやすくすると共にシャットダウンするまでの時間を十分に確保しているが、本発明では、更に膜全体の孔径を小孔径にすることでシャットダウン時に塞ぐべき孔のサイズを小さくしている。そのため、透気抵抗度が高いことによってイオンが微多孔膜を通過する流路が細くなるだけでなく、微多孔膜全体における最大の孔径や平均孔径についても小さくなるように設定しているため、微多孔膜を構成する樹脂が僅かに軟化あるいは溶融しただけでシャットダウンが起こる。

30

【0038】

そして、微多孔膜の孔径を小さくすることにより、微多孔膜を組み込んだ電池を使用した時、デンドライト（固形異物）が発生しても微多孔膜を通過しにくくなる。この孔径についても、後述のDSC測定で得られる微多孔膜の融解吸熱量を融解しやすく、かつ膜強度を著しく低下させない範囲に調節することにより、上記範囲とすることができ。即ち、微多孔膜を構成する樹脂が融点以下でも動きやすいということは、当該樹脂がそれ程大きく延伸されていないということであり、従って小さな孔が形成されていることになる。

40

【0039】

平均流量孔径及び最大細孔径はPMI社のパームポロメータ（商品名、型式：CFP-1500A）を用いてDry-up、Wet-upの順で測定する下記の方法で求めることができる。Dry-upではポリオレフィン微多孔質膜に圧力をかけ、貫通した空気流量を測定する。Wet-upではGalwick（商品名）に十分に浸したポリオレフィン微多孔質膜に圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大孔径する

50

。Dry-up測定で得られる圧力、流量曲線の1/2の傾きを示す曲線と、Wet-up測定で得られる曲線が交わる点の圧力から平均流量径を換算できる。圧力と孔径の換算は下記の数式を用いる。

$d = C \cdot \sqrt{P}$ (式中、 d (μm) は微多孔質膜の孔径、 γ (dynes/cm) は液体の表面張力、 P (Pa) は圧力、 C は圧力定数 (2860) である。)

[突刺強度]

微多孔膜の突刺強度の下限は、 1.4 N 以上であることが好ましく、 1.7 N 以上であることがより好ましく、 1.9 N 以上であることがさらに好ましい。突刺強度の上限は、 3.8 N 以下であることが好ましく、 2.8 N 以下であることがより好ましく、 2.4 N 以下であることがさらに好ましい。突刺強度が上記範囲である場合、微多孔膜の膜強度に優れる。また、この微多孔膜をセパレータとして用いた二次電池は、電極の短絡の発生や自己放電が抑制される。突刺強度は、微多孔膜を製造する際、例えば、超高分子量ポリエチレンを含有させたり、微多孔膜を構成するポリオレフィン樹脂の重量平均分子量 (M_w) や延伸倍率を調整したりすることにより、上記範囲とすることができる。

【 0040 】

[熱収縮率]

微多孔膜の105℃にて8時間加熱した後におけるMDの熱収縮率は、 10% 以下であることが好ましく、 7% 以下であることがより好ましく、 5% 以下であることがさらに好ましい。微多孔膜の105℃、8時間におけるTDの熱収縮率は、 10% 以下であることが好ましく、 8% 以下であることがより好ましく、 4% 以下であることがさらに好ましい。MDの熱収縮率の下限、及びTDの熱収縮率の下限は、 0.5% 以上であることが好ましい。MDの熱収縮率、及びTDの熱収縮率が上記範囲である場合、耐熱収縮性に優れ、微多孔膜をセパレータとして用いたときに、熱による膨張・収縮を抑制することができる。このように微多孔膜の熱収縮を調整するにあたっては、後述のDSCに関する特性が寄与している。即ち、微多孔膜の吸熱量が小さいということは、微多孔膜がそれ程大きな延伸応力を受けていないということであり、熱が加わった時にはその熱は微多孔膜の収縮よりも樹脂の軟化、熔融に消費されやすくなるため、微多孔膜の熱収縮率が小さく抑えられる。

【 0041 】

[120℃ までにおける透気抵抗度の上昇割合 (傾き) ($(\text{Sec}/100\text{cm}^3)/\text{cm}^2$)]

120℃ までにおける透気抵抗度の上昇割合が大きい場合には、シャットダウンが完了する前段階の温度域において、微多孔膜の温度がシャットダウン完了温度に向かって高くなるにつれて、イオンが微多孔膜を通過しにくくなっていく。そのため、短絡時であっても、電池の温度は緩やかに上昇していくため、微多孔膜のシャットダウンが完了したとき、電池の温度はそれ程高くない。言い換えると、120℃ までにおける透気抵抗度の上昇割合を大きくすることによって、短絡が起こった時に安全に低温状態にて電池を無害化 (シャットダウン完了) させることができる。120℃ までにおける透気抵抗度の上昇割合は、 1.2 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.5 以上であり、更に好ましくは 1.8 以上である。このような透気抵抗度の上昇割合は、後述の原料を用いると共にDSC特性を調整することにより得ることがとができる。なお、図2は、図1における特徴的な例を抜き出したグラフである。図1及び図2において、凡例の右側に各例にて得られた近似曲線の一次式及びその傾きを併記している。

【 0042 】

2. 微多孔膜の製造方法

以下、微多孔膜の製造方法について説明する。なお、以下の説明は、製造方法の一例であって、この方法に限定されるものではない。

【 0043 】

[組成]

本明細書において、ポリオレフィン微多孔膜 (以下、単に「微多孔膜」とも言う) とは

10

20

30

40

50

、ポリオレフィンを主成分として含む微多孔膜をいい、「主成分」とは、微多孔膜全量に対してポリオレフィンを90質量%以上含むことである。以下、本実施形態の微多孔膜について説明する。

【0044】

微多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分として含む。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレンを用いることができる。例えば、微多孔膜全量に対して、ポリエチレンを50質量%以上含むことができる。ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン、分岐ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が用いられる。なお、ポリエチレンは、エチレンの単独重合体であってもよく、エチレンと他の - オレフィンとの共重合体であってもよい。 - オレフィンとしては、プロピレン、ブテン - 1、ヘキセン - 1、ペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等が挙げられる。

10

【0045】

ここで、上記高密度ポリエチレン(密度: 0.920 g/m^3 以上 0.970 g/m^3 以下)は、長鎖分岐ポリエチレンとなっている。長鎖分岐ポリエチレンとは、主鎖となる炭素鎖から分岐して他の炭素鎖が分岐鎖として伸び出し、その分岐鎖から更に別の炭素鎖が伸びている状態のポリエチレンであり、その重量平均分子量(Mw)は、例えば 1×10^4 以上 1×10^6 未満程度である。長鎖分岐ポリエチレンの極限粘度(dL/g)は、例えば16である。

【0046】

長鎖分岐ポリエチレンの分子量分布(MwD)の下限は、7以上、好ましくは10以上である。長鎖分岐ポリエチレンの分子量分布(MwD)の上限は20以下、好ましくは15以下である。このように分子量分布の広い樹脂を用いることにより、比較的低分子量成分が多くなる。ポリエチレンの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により求めることができる。

20

【0047】

1×10^4 以上 1×10^5 未満の成分を含み、かつ分子量分布(MwD)が上記範囲の長鎖分岐ポリエチレンは、電池がシャットダウンを起こす程度の高温環境に晒された時、速やかに軟化、熔融して孔を塞ぐ役割を持ちながら、当該孔を形成する役割を果たしている。即ち、後述するように、本発明では、この低分子量成分が熔融しないあるいは熔融しにくい低温にて微多孔膜の延伸を行っており、従って当該低分子量成分は他の樹脂により形成されるフィブリルに単に熔融して付着した状態ではなく、そのようなフィブリルの一部を構成しており、そのため多数の孔が形成されること、言い換えると微多孔膜が高い空孔率を持つことに寄与している。そして、このような低分子量成分が含まれていることにより、後述の超高分子量ポリエチレンのような低温での延伸が困難な高融点樹脂が含まれていても、当該高融点樹脂の間にて延伸の補助的役割を担い、即ち低融点成分の樹脂が伸びにくい高融点樹脂の分までも延伸されることにより、薄膜であっても延伸時の破膜が防止される。そして、このような長鎖分岐ポリエチレンは、延伸されても結晶化しにくく、孔を形成して(延伸を受けて)も依然として軟化、熔融しやすいため、伸びやすく、しかも微多孔膜の孔を速やかに塞ぐ役割を果たす。なお、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される値である。長鎖分岐ポリエチレンである高密度ポリエチレンの含有量は、ポリオレフィン樹脂全体100質量%に対して、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。高密度ポリエチレンの含有量は、その上限が、100質量%以下が好ましく、他の成分を含んでもよい。

30

40

【0048】

また、微多孔膜は、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を含むことができる。原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、重量平均分子量(Mw)が 1×10^6 以上であり、好ましくは 1×10^6 以上 8×10^6 以下である。Mwが上記範囲である場合、成形性が良好となる。超高分子量ポリエチレンは1種を単独で、または2種以上を併用

50

して用いることができ、Mwの異なる二種以上の超高分子量ポリエチレン同士を混合して用いてもよい。

【0049】

超高分子量ポリエチレンは、ポリオレフィン樹脂全体100質量%に対して、0質量%以上70質量%以下含むことができる。超高分子量ポリエチレンの含有量が10質量%以上60質量%以下である場合、得られる微多孔膜のMwを特定の範囲に容易に制御しやすく、かつ押出し混練性などの生産性に優れる傾向がある。また、超高分子量ポリエチレンを含有した場合、微多孔膜を薄膜化した際にも高い機械的強度を得ることができる。

【0050】

まず、ポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを溶融混練して樹脂溶液を調製する。溶融混練方法としては、例えば日本国特許第2132327号および日本国特許第3347835号の明細書に記載の二軸押出機を用いる方法を利用することができる。溶融混練方法は公知であるので説明を省略する。なお、樹脂溶液は、上記のポリオレフィン樹脂及び成膜用溶剤以外の成分を含んでもよく、例えば酸化防止剤などを含んでもよい。

【0051】

次いで、溶融樹脂を押出し、冷却してゲル状シートを形成する。例えば、上記で調整した樹脂溶液を押出機から1つのダイに送給し、シート状に押し出し、形成体を得る。得られた成形体を冷却することにより、ゲル状シートを形成する。

【0052】

ゲル状シートの形成方法として、例えば日本国特許第2132327号公報および日本国特許第3347835号公報に開示の方法を利用することができる。冷却は少なくともゲル化温度までは50 /分以上の速度で行うのが好ましい。冷却は25 以下まで行うのが好ましい。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のミクロ相を固定化することができる。冷却速度が上記範囲内であると樹脂の結晶化を抑制することができ、極めて小さな孔の形成が可能となる。

【0053】

次いで、ゲル状シートを延伸する。ゲル状シートの延伸は、湿式延伸ともいう。ゲル状シートは、加熱後、例えばテンター法により、同時二軸延伸法を用いて延伸される。ゲル状シートは成膜用溶剤を含むので、均一に延伸される。湿式延伸における、最終的な面積延伸倍率（面倍率）は25倍以下である。また、延伸倍率は、機械方向（MD）及び幅方向（TD）のいずれでも5倍以下である。

【0054】

即ち、延伸倍率は、ゲル状シートをどの程度大きくフィルム化するかという指標であり、言い換えると得られる微多孔膜の面積となり、従って生産性につながる。延伸面倍率が大きければ大きいほど、得られる微多孔膜の面積が大きくなり、生産性が高くなると言える。一方、本発明では、上記のように延伸面倍率を25倍以下と小さくして、得られる微多孔膜の面積を少なくして生産性を犠牲にしながらも、得られる微多孔膜の物性、即ちシャットダウン機能や孔径を目的の範囲となるようにしている。25倍超えの面倍率で延伸した場合には、微多孔膜の強度が向上する一方、孔径が大きくなり、また熱収縮が大きくなる。

【0055】

湿式延伸温度の上限は、120 以下である。湿式延伸温度が前記上限を超えるとフィルムの孔径が大きくなり、透気抵抗度が低下してしまう。湿式延伸温度の上限は115 以下であることが好ましく、110 以下であることがより好ましい。延伸温度の下限は100 以上であることが好ましい。延伸温度が上記範囲内であると、原料として使用する樹脂のうち高融点成分（超高ポリエチレン）については延伸可能なレベルの最低限の温度範囲としながらも、原料の樹脂のうち低融点成分（長鎖分岐ポリエチレンにおける低融点成分）が溶融せずに延伸される。従って、前記低融点成分は、高融点成分により形成されるフィブリルに付着した状態ではなく、高融点成分と共にフィブリルの形成に寄与できる。そのため、多数の孔が形成されると共に空孔率も既述の範囲内に設定できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

即ち、一般的に、融点が互いに異なる樹脂を原料として延伸する時、高融点成分が延伸可能な（軟化可能な）範囲にて延伸温度が設定される。その理由としては、原料の樹脂全体が延伸可能な温度範囲であれば、延伸が均一に行われると共に、破膜が防止されるからである。その場合には、延伸温度よりも融点が低い成分は、熔融して塊状となり、高融点成分により形成されるフィブリルに付着した状態となる。そのような状態では、高融点成分により形成されるフィブリルの間隙に低融点樹脂の熔融物が付着すると、空孔率の減少や設計範囲を超えた透気抵抗度の上昇につながってしまう。

【 0 0 5 7 】

一方、従来の融解開始温度以上での延伸と比べると低温での延伸は膜への荷重の負荷が大きいため破膜の危険性が高く、さらに膜厚が薄いほどその危険性は増す。本来、生産効率の観点において安定性が求められるが、本発明では生産性より本発明の特性を優先し、延伸温度について、融点が高温側の樹脂に合わせるのではなく、融点が低温側の樹脂に敢えて合わせている。そして、既述のように延伸倍率を低めに設定している。そのため、融点が高温側の樹脂に関しては破膜しないレベルで延伸されながら、融点が低温側の樹脂がフィブリル形成に寄与するようにしている。従って、薄膜であっても破膜せずに延伸可能であるし、上記のような空孔率及び内部構造が複雑な（透気抵抗度が高い）微多孔膜が得られる。

10

【 0 0 5 8 】

以上のような延伸によりポリエチレンのラメラ間に開裂が起こり、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。フィブリルは三次元的に不規則に連結した網目構造を形成する。延伸により機械的強度が向上するとともに細孔が拡大するが、上記のように延伸条件を設定しているので、貫通孔径を制御し、さらに薄い膜厚でも高い空孔率を有することが可能となる。このため、本発明の微多孔膜は、より安全で高性能な電池用セパレータに好適である。

20

【 0 0 5 9 】

次いで、上記延伸後のゲル状シートに対して熱処理を行う。熱処理によって結晶が安定化される。熱処理方法としては、熱固定処理（第一熱固定）を行われる。第一熱固定処理とは、微多孔膜のMD、TDの寸法が変わらないように（面倍率1.0倍）保持しながら加熱する熱処理である。この熱固定処理により、樹脂の結晶が固定化されて、微多孔膜が熱収縮しにくくなる。熱固定処理の温度は120 以下が好ましく、110 以下が更に好ましい。下限は100 以上であることが好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

次いで、上記延伸後のゲル状シートから成膜用溶剤を除去して微多孔膜とする。成膜用溶剤の除去は、洗浄溶媒を用いた洗浄により行う。ポリオレフィン相は成膜用溶剤相と相分離しているので、成膜用溶剤を除去すると、微細な三次元網目構造を形成するフィブリルからなり、三次元的に不規則に連通する孔を有する多孔質の膜が得られる。洗浄溶媒およびこれを用いた成膜用溶剤の除去方法は公知であるので説明を省略する。例えば日本国特許第2132327号明細書や特開2002-256099号公報に開示の方法を利用することができる。

40

【 0 0 6 1 】

次いで、成膜用溶剤を除去した微多孔膜を、加熱乾燥法又は風乾法により乾燥する。乾燥温度はポリオレフィン樹脂の結晶分散温度（Tcd）以下であるのが好ましく、特にTcdより5 以上低いのが好ましい。乾燥は、微多孔膜フィルムを100質量%（乾燥重量）として、残存洗浄溶媒が5質量%以下になるまで行うのが好ましく、3質量%以下になるまで行うのがより好ましい。残存洗浄溶媒が上記範囲内であると、後段の微多孔膜フィルムの延伸工程及び熱処理工程を行ったときに微多孔膜の空孔率が維持され、透過性の悪化が抑制される。ここで結晶分散温度（Tcd）とは、ASTM D4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値をいう。

【 0 0 6 2 】

50

次いで、乾燥後の微多孔膜に対して熱処理を行う。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラが均一化される。熱処理方法としては、熱緩和処理に続いて熱固定処理（第二熱固定処理）が行われる。熱緩和処理とは、微多孔膜のTDの寸法を強制的に縮小させるように幅方向端部間の寸法を狭めながら加熱する熱処理である。熱緩和処理の温度は140以下が好ましく、130以下が更に好ましい。熱緩和率（熱緩和処理前の微多孔膜のTDの寸法に対して熱緩和処理後の微多孔膜のTDの収縮寸法の比）は、10%以下が好ましく、更には5%以下が好ましい。熱緩和処理により、微多孔膜に残存している応力が緩和されるので、処理後の微多孔膜は熱収縮率が小さくなる。また、微多孔膜のTDの寸法が熱収縮処理により低減することから、孔径が小さくなり、またTDにおける引張伸度が大きくなる（伸びやすくなる）。そして、孔径が小さくなるということは、透気抵抗度が大きくなるということであり、シャットダウン機能の速やかな発現に寄与することとなる。第二熱固定処理とは、微多孔膜のMD、TDの寸法が変わらないように（面倍率1.0倍）保持しながら加熱する熱処理である。この熱固定処理により、樹脂の結晶が固定化されて、微多孔膜が熱収縮しにくくなる。熱固定処理の温度は130以下が好ましく、110以下が更に好ましい。

【0063】

ところで、本発明では、製膜用溶剤を除去した後のいわゆる乾式延伸を行っていない。乾式延伸を行った場合には、微多孔膜の強度が向上し、また微多孔膜の面積も増加するので生産性向上につながるが、本発明では敢えてこのような乾式延伸を行わないようにしている。そのため、湿式延伸にて形成されたフィブリルがそのまま維持されて孔径が小さいままとなり、また孔径が小さいままなので微多孔膜の厚さ方向における一方側の面から他方側の面に向かう貫通孔の流路が複雑であり、従って透気抵抗度の高い状態が維持される。そして、乾式延伸を行って孔径を大きくすると、孔径が大きくなった分、微多孔膜を構成するフィブリルが細くなり、微多孔膜の強度が低下するが、本発明では、薄膜であり、強度をできるだけ担保するため、敢えて乾式延伸を行わずに、空孔率に加えてシャットダウン機能に優れた微多孔膜を得ている。

【0064】

本発明における微多孔膜は、一つの層からなるいわゆる単層膜である。

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0066】

1. 測定方法と評価方法

[重量平均分子量(Mw)]

ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量(Mw)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。

・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-ジクロルベンゼン

・溶媒流速：1.0 ml/分

・試料濃度：0.1 wt%（溶解条件：135 / 1h）

・インジェクション量：500 µl

・検出器：Waters Corporation製ディファレンシャルリフラクトメーター（RI検出器）

・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。

【0067】

[膜厚(µm)]

接触厚み計（株式会社ミットヨ製ライトマチック）を用いて、微多孔膜から切り出したサンプル（95 mm × 95 mm）の膜厚を5点測定し、平均値を膜厚とした。

【0068】

[透気抵抗度 (sec / 100 cm³)]

透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）を用いて、JIS P-8117に準拠して、微多孔膜の透気抵抗度 (sec / 100 cm³) を測定した。

【0069】

[空孔率 (%)]

空孔の体積率を微多孔膜の膜厚、面積、質量、密度（例えばポリエチレンのみ場合、0.99 g / cm³ とする）から算出する方法である。微多孔膜から切り出したサンプル（95 mm × 95 mm）の膜厚、質量を測定し、以下の式によって、空孔率算出した。

空孔率 (%) = 1 - 質量 / (膜厚 × 面積 × 密度)

ポリオレフィン微多孔膜の密度はK7112:1999に準拠した方法により求めた。

【0070】

[突刺強度 (N)]

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 / 秒の速度で突刺したときの最大荷重を突刺強度とした。

[引張強度 (Mpa)]

MD引張強度およびTD引張強度について、室温25℃にてチャック間距離20 mm、幅10 mmの短冊状試験片を用いて、ASTM D882に準拠した方法により測定した。

【0071】

[引張伸度 (%)]

MD引張伸度およびTD引張伸度について、室温25℃にてチャック間距離20 mm、幅10 mmの短冊状試験片を用いて、ASTM D-882Aに準拠した方法により測定した。

【0072】

[熱収縮率 (%)]

105℃8時間のMD熱収縮率およびTD熱収縮率は、次のようにして測定した。

(1) 室温(25℃)における微多孔膜の試験片(95 mm × 95 mm)の長さをMDおよびTDの両方について測定する。

(2) 微多孔膜の試験片を、荷重をかけずに8時間105℃の温度にて平衡化する。

(3) 微多孔膜の長さをMDおよびTDの両方について測定する。

(4) MDおよびTDへの熱収縮を、測定結果(3)を測定結果(1)で割り、得られた値を1から引き、その値を百分率(%)で表して算出した。

【0073】

[孔径(平均流量孔径(nm)及び最大細孔径(nm))]

ポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径及び最大細孔径(nm)は下記のように測定した。PMI社のパームポロメータ(商品名、型式:CFP-1500A)を用いて、Dry-up、Wet-upの順で測定した。Dry-upでは、ポリオレフィン微多孔質膜に圧力をかけ、貫通した空気流量を測定する。Wet-upでは表面張力が既知のGalwick(商品名)で十分に浸したポリオレフィン微多孔質膜に圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大孔径とした。Dry-up測定で得られる圧力、流量曲線の1/2の傾きを示す曲線と、Wet-up測定で得られる曲線が交わる点の圧力から平均流量径を換算した。圧力と孔径の換算は下記の数式を用いた。

$d = C \cdot \sqrt{P}$ (式中、 d (μm) は微多孔質膜の孔径、 γ (dynes / cm) は液体の表面張力、 P (Pa) は圧力、 C は圧力定数(2860)である。)。

【0074】

[DSC測定]

PerkinElmer製Diamond DSCを使用して示差走査熱量測定(DSC測定)により微多孔膜の融点と融解吸熱量 H を求めた。微多孔膜を直径5 mmの円形

10

20

30

40

50

に打ち抜き、数枚重ね合わせた5～10mgの測定サンプルを、直径5mmのアルミ製オープンサンプルパンに置き、クランピングカバーを乗せてサンプルシーラーによりアルミパン内に固定した。そして、アルミパンを窒素雰囲気下にて30～1分間静置した後、昇温速度10℃/分で30℃から230℃まで昇温させた。この時の融解吸熱曲線において、極大となる温度を微多孔膜の融点とした。曲線より下の面積から、測定サンプルの重量当たりの融解吸熱量を微多孔膜の融解吸熱量 H とした。

【0075】

[シャットダウン温度 ()]

透気抵抗度を測定した後、昇温を継続しながら微多孔膜の透気抵抗度が最初に100,000秒/100cm³を超える時の温度を、微多孔膜のシャットダウン温度と定義した。

10

【0076】

[120℃までの透気抵抗度の上昇割合 ($Sec / 100cm^3$) /]

透気度計 (旭精工株式会社製、EGO-1T) を用いて、微多孔膜を30℃の温度雰囲気中にさらした後、5℃/分の昇温速度で30℃から120℃まで加熱しながら透気抵抗度を測定した。得られた温度に対する透気抵抗度のデータから、図1に示すような温度及び透気抵抗度をそれぞれ横軸及び縦軸に設定した曲線のグラフを作成し、温度が120℃までの曲線を一次近似直線求めて、その傾きを120℃までにおける透気抵抗度の上昇割合とした。

【0077】

[インピーダンス]

20

インピーダンスの測定には、インピーダンス測定装置 (ソーラトロン製、SI1250、SI1287) を用いた。をガラス板 (50mm (W) × 80mm (L) × 3mm (T)) の上にNi箔 (30mm × 20mm) 、微多孔膜 (30mm (W) × 20mm (L)) 、Ni箔 (30mm × 20mm) の順に重ね、微多孔膜に典型的な電解質 (1mol/LのLiPF₆、リチウム塩、エチレンカーボネート (EC) : 炭酸エチルメチル (EMC) = 40 : 60 vol % からなる) をセパレータに約0.02ml含浸させ、1.0kV印加 (定電圧) し、10秒後の値をインピーダンス (Ω / cm^2) とした。

インピーダンスを以下のように評価した。

極めて良好 (A) : 1.00 Ω / cm^2 未満

良好 (B) : 1.00 Ω / cm^2 以上、1.50 Ω / cm^2 未満

30

不良 (C) : 1.50 Ω / cm^2 以上。

【0078】

[評価用電池の作製方法]

評価に用いた電池 (評価用電池) は、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物LiCoO₂、負極活物質として黒鉛、電解液としてEC/EMC/DMCの混合溶媒に調製した1mol/LのLiPF₆を使用し、正極、微多孔膜からなるセパレータ、及び、負極を積層した後、常法により巻回電極体を作製し、電池缶に挿入し、電解液を含浸させ、封口して、作製した。以下に、評価用電池の製造方法の詳細を説明する。

【0079】

[正極の作製]

40

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物LiCoO₂、導電材としてアセチレンブラック、バインダーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを93.5 : 4.0 : 2.5の質量比で混合して、溶媒N-メチルピロリドン (NMP) に混合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12μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧延した。圧延後のものを30mm幅にスリットして正極とした。

【0080】

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックスとを98 : 1 : 1の質量比となるように、精製水に混合

50

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 $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧延した。圧延後のものを 33 mm 幅にスリットして負極とした。

【0081】

[非水電解液]

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート = 3 : 5 : 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を濃度 1.15 mol/L となるように溶解させた。さらに、非水電解液 $100\text{ 質量}\%$ に対して $0.5\text{ 質量}\%$ のビニレンカーボネートを添加し、非水電解液を調製した。

【0082】

[電池の作製]

上記の正極、微多孔膜及び上記の負極を積層した後、扁平状の巻回電極体 (高さ $2.2\text{ mm} \times$ 幅 $36\text{ mm} \times$ 奥行 29 mm) を作製した。この扁平状の巻回電極体の各電極へ、シーラント付タブを溶接し、正極リード、負極リードとした。扁平状の巻回電極体部分をアルミラミネートフィルムで挟み、一部開口部を残してシールし、これを真空オーブンにて 80°C で6時間乾燥、乾燥後は速やかに電解液を 0.7 mL 注液し、真空シーラーでシールし、 80°C 、 1 MPa で1時間プレス成型した。続いて、充放電を実施した。充放電条件は 300 mA 電流値で、電池電圧 4.2 V まで定電流充電した後、電池電圧 4.2 V で 15 mA になるまで定電圧充電を行った。10分の休止後、 300 mA の電流値で電池電圧 3.0 V まで定電流放電を行い、10分休止した。以上の充放電を3サイクル実施し、電池容量 300 mAh の試験用二次電池を作製した。

【0083】

[体積エネルギー密度]

体積エネルギー密度は、以下の式によって、測定した。

体積エネルギー密度 (Wh/L) = 平均作動電圧 (V) \times 電池容量 (Ah) / 電池の体積 (L)

体積エネルギー密度を以下のように評価した。

極めて良好 (A) : 490 Wh/L 以上

良好 (B) : 480 Wh/L 以上、 490 Wh/L 未満

不良 (C) : 480 Wh/L 未満。

【0084】

[レート特性]

レート特性は以下の方法で評価を行った。レート特性の測定には上記 (評価用電池の作製方法) にて作製した試験用二次電池を用いた。この電池を電池電圧 4.2 V まで 1.0 C の電流値で定電流充電した後、電池電圧 4.2 V で 0.05 C の電流値になるまで定電圧充電を行い、 0.2 C の電流値で電池電圧が 3.0 V になるまで放電 (定電流放電) して放電容量を測定した。続いて、前述の手順にて再度 4.2 V まで充電した後、 5 C の電流値で電池電圧が 3.0 V になるまで放電 (定電流放電) して放電容量を測定した。下記の式により放電容量比 ($\%$) を算出した。

式：放電容量比 = (5 C での放電容量 / 0.2 C での放電容量) $\times 100$

レート特性を以下のように評価した。

極めて良好 (A) : 90% 以上

良好 (B) : 85% 以上、 90% 未満

不良 (C) : 85% 未満。

【0085】

[サイクル特性]

サイクル特性は以下の方法で評価を行った。サイクル特性の測定には上記 (評価用電池の作製) にて作製した試験用二次電池を用いた。その電池を電池電圧 4.2 V まで 1.0 C の電流値で定電流充電した後、電池電圧 4.2 V で 0.05 C の電流値になるまで定電圧充電を行った。10分の休止後、 1.0 C の電流値で電池電圧が 3.0 V になるまで定

電流放電を行い、10分休止した。この充放電を1サイクルとして、500回充放電を繰り返し行った。

下記の式により残存容量比を算出した。

式：残存容量比 = $500 \text{ サイクル目放電容量} \times 100 / 1 \text{ サイクル目放電容量}$

サイクル特性は以下のように評価した。

極めて良好 (A) : 90% 以上

良好 (B) : 85% 以上、90% 未満

不良 (C) : 85% 未満。

【0086】

[圧壊試験]

圧壊試験は以下の方法で評価を行った。圧壊試験の測定には上記 (評価用電池の作製) にて作製した試験用二次電池を用いた。2枚の平板で電池を加圧し、電池の温度上昇の確認を5セルで実施した。

圧壊試験は以下のように評価した。

極めて良好 (A) : 5セル全てにおいて、表面温度上昇が80 以下

良好 (B) : 1~2セルにおいて、表面温度上昇が80 超過120 以下であり、残りのセルの表面温度上昇が80 以下

普通 (C) : 3~5セルにおいて、表面温度上昇が80 超過120 以下であり、残りのセルの表面温度上昇が80 以下

不良 (D) : 1~5セルにおいて、表面温度上昇が120 超過。

【0087】

[外部短絡試験]

外部短絡試験は以下の方法で評価を行った。外部短絡試験の測定には上記 (評価用電池の作製) にて作製した試験用二次電池を用いた。正極端子および負極端子を、外部抵抗に接続して、電池の温度上昇の確認を5セルで実施した。

外部短絡試験は以下のように評価した。

極めて良好 (A) : 5セル全てにおいて、表面温度上昇が80 以下

良好 (B) : 1~2セルにおいて、表面温度上昇が80 超過120 以下であり、残りのセルの表面温度上昇が80 以下

普通 (C) : 3~5セルにおいて、表面温度上昇が80 超過120 以下であり、残りのセルの表面温度上昇が80 以下

不良 (D) : 1~5セルにおいて、表面温度上昇が120 超過。

【0088】

(実施例 1)

表1に示す重量平均分子量 $2.2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 、分子量分布6、極限粘度 1.6 dl/g の超高分子量ポリエチレン40質量%と、重量平均分子量 $4.1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 、分子量分布13.5、極限粘度 4.0 dl/g の高密度ポリエチレン (長鎖分岐ポリエチレン) 60質量%からなるポリオレフィン組成物100質量%に対し、酸化防止剤としてテトラキス (メチレン - 3 - (3, 5 - ジターシャリーブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート) メタン0.2質量%をドライブレンドして得られた原料を二軸押出機に投入し、さらに二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィンを供給し、二軸押出機内でポリオレフィン組成物が25質量%、流動パラフィンが75質量%となるように混合したものを熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製した。

【0089】

このポリオレフィン溶液を二軸押出機のTダイから押し出し、冷却ローラで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、二軸延伸機により112でMDおよびTDともに5倍に同時二軸湿式延伸し、そのまま二軸延伸機に固定してMDおよびTDの両方向に寸法変化が無いように、110の温度で第一熱固定処理した。次いで延伸したゲル状シートを塩化メチレン浴の洗浄槽中に浸漬して流動パラフィンを除去し洗浄して得られた微多孔膜を乾燥機にて乾燥した。得られた微多孔膜を、乾式延伸

10

20

30

40

50

せず、128 で微多孔膜のTDに緩和率2%で熱緩和処理を行い、MDおよびTDの両方向に寸法変化が無いように固定し、128 で第二熱固定処理した。次いで、微多孔膜を室温まで冷却してポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0090】

表1に微多孔膜の製造条件、表2に評価結果を記載した。実施例1のポリオレフィン微多孔膜における温度に対する透気抵抗度の曲線とその一次近似直線を図1に示した。また、実施例1にて得られたポリオレフィン微多孔膜のDSC曲線を図5に示した。

【0091】

(実施例2~4)

表1に示す樹脂組成と製造条件とした以外は実施例1と同様にポリオレフィン微多孔膜を得た。実施例2、3、4のポリオレフィン微多孔膜における温度に対する透気抵抗度の曲線を図2、3、4にそれぞれ示した。各実施例1~4の曲線に細い実線で一次近似直線を併記した。また、その一次近似直線の数式を凡例に付記した。

【0092】

(比較例1)

表1に示す重量平均分子量 2.2×10^6 g/mol、分子量分布6、極限粘度16 dl/gの超高分子量ポリエチレン40質量%と、重量平均分子量 3.0×10^5 g/mol、分子量分布6.0、極限粘度3.7 dl/gの高密度ポリエチレン60質量%からなるポリオレフィン組成物100質量%に対し、酸化防止剤としてテトラキス(メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)メタン0.2質量%をドライブレンドして得られた原料を二軸押出機に投入し、さらに二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィンを供給し、二軸押出機内でポリオレフィン組成物が25質量%、流動パラフィンが75質量%となるように混合したものを熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製した。このポリオレフィン溶液を二軸押出機のTダイから押し出し、冷却ローラで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、二軸延伸機により112でMDおよびTDともに5倍に同時二軸湿式延伸し、そのまま二軸延伸機に固定してMDおよびTDの両方向に寸法変化が無いように、110の温度で第一熱固定処理した。

【0093】

次いで延伸したゲル状シートを塩化メチレン浴の洗浄槽中に浸漬して流動パラフィンを除去し洗浄して得られた微多孔膜を乾燥機にて乾燥した。得られた微多孔膜を、乾式延伸せず、128 で微多孔膜のTDに緩和率2%で熱緩和処理を行い、MDおよびTDの両方向に寸法変化が無いように固定し、132 で第二熱固定処理した。次いで、微多孔膜を室温まで冷却してポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0094】

(比較例2)

表1に示す樹脂組成と製造条件とした以外は実施例1と同様にポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0095】

(比較例3)

表1に示す重量平均分子量 2.2×10^6 g/mol、分子量分布6、極限粘度16 dl/gの超高分子量ポリエチレン18質量%と、重量平均分子量 4.1×10^5 g/mol、分子量分布13.5、極限粘度4.0 dl/gの高密度ポリエチレン82質量%からなるポリオレフィン組成物100質量%に対し、酸化防止剤としてテトラキス(メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)メタン0.2質量%をドライブレンドして得られた原料を二軸押出機に投入し、さらに二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィンを供給し、二軸押出機内でポリオレフィン組成物が30質量%、流動パラフィンが70質量%となるように混合したものを熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製した。

【0096】

このポリオレフィン溶液を二軸押出機のＴダイから押し出し、冷却ローラで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、二軸延伸機により１１２でＭＤおよびＴＤともに５倍に同時二軸湿式延伸し、そのまま二軸延伸機に固定してＭＤおよびＴＤの両方向に寸法変化が無いように、１１０の温度で第一熱固定処理した。【００９７】

次いで延伸したゲル状シートを塩化メチレン浴の洗浄槽中に浸漬して流動パラフィンを除去し洗浄して得られた微多孔膜を乾燥機にて乾燥した。得られた微多孔膜を延伸機により１３２でＴＤに１．４０倍に乾式延伸し、また１３２でＴＤに緩和率２％で熱緩和処理を行い、ＭＤ方向およびＴＤ方向の両方向に寸法変化が無いように固定し、１２８で第二熱固定処理した。次いで、微多孔膜を室温まで冷却してポリオレフィン微多孔膜を得た。

10

【００９８】

(比較例４)

表１に示す樹脂組成と製造条件とした以外は実施例１と同様に微多孔膜を得た。

【００９９】

(比較例５)

表１に示す樹脂組成と製造条件とし、熱緩和及び第二熱固定を行わなかったこと以外は比較例３と同様に微多孔膜を得た。

【０１００】

(比較例６)

表１に示す樹脂組成と製造条件とした以外は実施例１と同様に微多孔膜を得た。

20

【０１０１】

(比較例７)

表１に示す樹脂組成と製造条件とし、熱緩和及び第二熱固定を行わなかったこと以外は実施例１と同様に微多孔膜を得た。

【０１０２】

得られた微多孔膜の評価結果等を表２に記載した。各比較例にて得られた、１２０までにおける透気抵抗度の上昇割合の根拠となる曲線を各図に記載した。比較例１にて得られたＤＳＣ曲線を図６に示した。

【０１０３】

30

40

50

【表 1】

【表 1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	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
樹脂組成		2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.0 × 10 ⁶
UHMwPE	重量平均分子量(g/mol)	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.0 × 10 ⁶
	分子量分布	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	熔限粘度(dl/g)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	含有量(質量%)	40	18	30	40	40	18	18	40	100	18	100
HDPE	重量平均分子量(g/mol)	4.1 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁵	3.0 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁵	—	4.1 × 10 ⁵	—
	分子量分布	13.5	13.5	13.5	13.5	6.0	13.5	13.5	13.5	—	13.5	—
	熔限粘度(dl/g)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.7	4.0	4.0	—	—	4.0	—
	含有量(質量%)	60	82	70	60	60	82	82	60	—	82	—
樹脂溶液の樹脂濃度(質量%)		25	30	30	27	25	30	30	25	15	30	4
製造条件		112	112	108	108	112	115	112	115	125	112	130
湿式延伸	温度(°C)	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	2 × 2	5 × 5	5 × 5
	延伸倍率(MD × TD(倍))	110	110	108	108	110	110	110	110	125	110	130
第一熱固定	温度(°C)	—	—	—	—	—	—	132	—	132	—	—
	温度(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乾式延伸	延伸倍率(MD × TD(倍))	—	—	—	—	—	—	1 × 1.4	—	4 × 4	—	—
	温度(°C)	2	2	5	5	2	2	2	2	—	2	—
熱緩和	緩和率(%)	128	127	128	128	132	131	128	130	—	128	—
	温度(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
第二熱固定		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 1 0 4 】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	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
微多孔膜の物性											
膜厚(μm)	5.1	5.0	4.1	3.0	5.0	5.0	5.0	4.0	2.7	6.1	5.6
透気抵抗度(sec/100cm ³)	326	356	315	302	277	250	213	380	315	427	20
空孔率(%)	24	23	24	23	20	24	23	16	16	23	32
突刺強度(N)	23.2	19.9	18.9	16.3	23.5	20.9	21.2	18.2	21.5	23.9	33
引張強度(MPa)	MD	264	234	252	274	254	186	269	465	229	24
	TD	181	161	176	194	150	231	245	460	163	25
引張伸度(%)	MD	115	115	110	112	80	110	105	36	115	566
	TD	184	168	155	165	184	95	164	40	170	570
熱収縮率(%)	MD	5.3	4.8	4.5	4.3	2.4	6.2	6.3	6.5	4.9	5.0
	TD	2.9	2.5	3.2	3.9	3.5	1.6	3.8	6.0	2.6	4.5
平均孔径(nm)	20	21	19	18	29	25	30	28	35	20	260
最大細孔径(nm)	32	34	34	33	41	36	38	39	43	34	350
融点(°C)	136	135	135	135	137	138	135	136	138	135	140
融解吸熱量ΔH(J/g)	173	164	158	184	218	239	242	226	227	168	228
シャットダウン温度(°C)	134	134	135	135	138	136	135	138	142	134	143
120°Cまでの透気抵抗度の上昇割合 (((Sec/100cm ³)/°C)	2.01	2.18	2.16	2.03	0.97	1.05	0.98	1.56	1.01	1.78	0.95
インピーダンス(Ω/cm ²)	B	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B
セルの物性											
体積エネルギー密度(Wh/L)	B	B	B	A	B	B	B	B	A	C	B
レート特性(%)	B	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B
サイクル特性(%)	B	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B
圧壊試験	A	B	B	B	C	C	D	B	D	B	D
外部短絡	B	A	B	B	C	C	C	B	C	B	C

【0105】

〔評価〕

実施例1～4の微多孔膜は、極めて薄膜でありながら、空孔率及び透気抵抗度が高くなっており、電池特性に優れることが示された。図1及び図2では、各実施例において、120以下の温度範囲において透気抵抗度が温度上昇に伴って高くなりやすいことが分かる。そのため、シャットダウンが完了するまでの低温においてイオンの通過を妨げやすく、シャットダウン完了時には電池の温度がそれ程上昇しないことが分かる。一方、比較例では、そのような120までの透気抵抗度の上昇割合が小さくなっており、短絡が発生した後、シャットダウンが完了するまでの間に多数のイオンが電極間にて流れて温度上昇

10

20

30

40

50

しやすいことが分かった。

【 0 1 0 6 】

そして、D S C に関する実施例の結果を示す図 5 と比較例の結果を示す図 6 を比べると、既述のように、実施例では微多孔膜を構成する樹脂の吸熱量が比較例よりも小さいことが分かる。そのため、実施例では微多孔膜が軟化、溶融しやすいことが分かる。

10

20

30

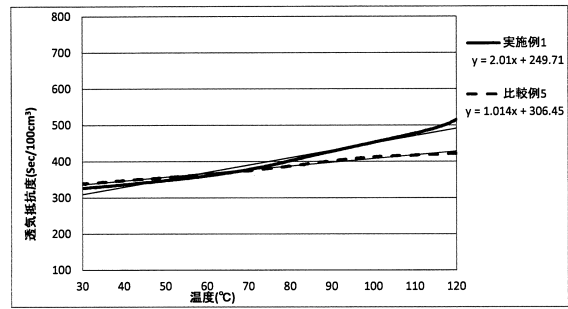
40

50

【図面】

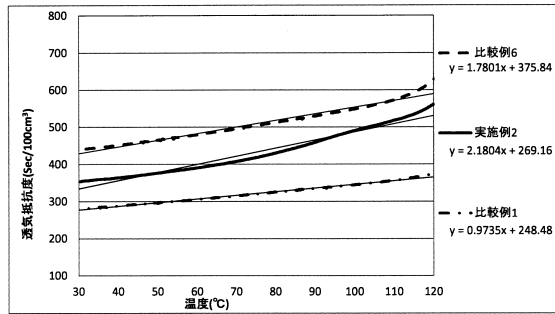
【図 1】

【図1】



【図 2】

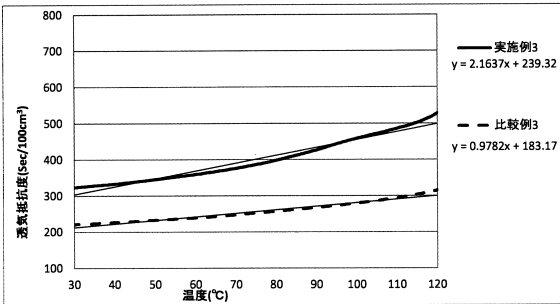
【図2】



10

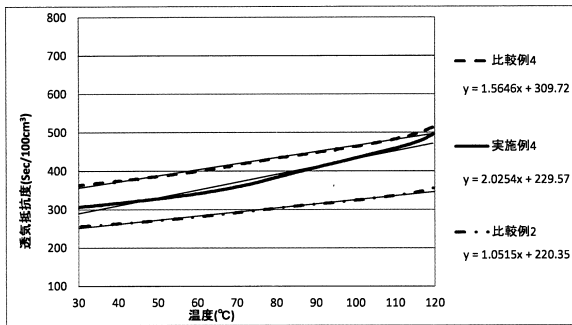
【図 3】

【図3】



【図 4】

【図4】



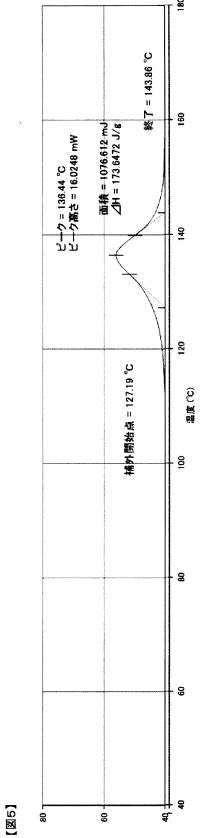
20

30

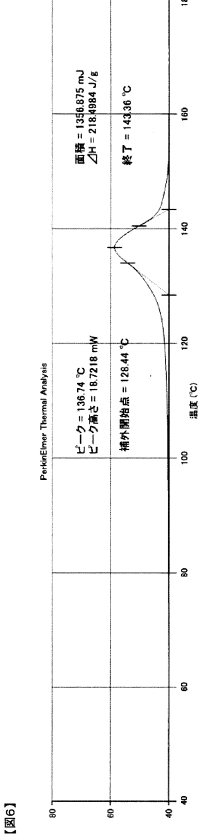
40

50

【図5】



【図6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 3 5 2 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 2 4 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 0 3 0 0 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 7 9 4 8 5 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 3 0 8 0 2 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 7 6 2 3 2 6 (C N , A)
日本ポリエチレンパイプシステム協会 技術委員会, 給水用ポリエチレン管の変遷 [online]
, 初版, 日本, 日本ポリエチレンパイプシステム協会, 2019年04月10日, 第1頁, <http://www.jppe.org/2019/09/06/18-02%E3%83%9D%E3%83%AA%E3%82%A8%E3%83%81%E3%83%B3%E7%AE%A1%E3%81%AE%E5%A4%89%E9%81%B7web%E7%94%A8.pdf>, [20
20年1月22日検索], インターネット
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
B 2 9 C 6 7 / 2 0
H 0 1 M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7
H 0 1 G 9 / 0 0 ; 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6