

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6416542号
(P6416542)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.		F I			
CO8J	9/28	(2006.01)	CO8J	9/28	CES
HO1M	2/16	(2006.01)	HO1M	2/16	P

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-166669 (P2014-166669)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成26年8月19日 (2014. 8. 19)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2016-44184 (P2016-44184A)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成28年4月4日 (2016. 4. 4)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成29年8月14日 (2017. 8. 14)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	稲葉 真太郎
			滋賀県守山市小島町515番地 旭化成イ ーマテリアルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 捲回体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

円柱形状を有するコアと、該コアに捲回された微多孔膜と、を有し、
前記微多孔膜の50、70分、1.0g加重における熱機械分析より計測されたTD
方向伸びが、分析前のサンプル長さ10mmに対して5.0μm以上100μm以下で
あり、

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の直径の変位における最大外径差 (R 1) が、
0.30mm以下であり、

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の平均直径 R 1、及び、幅方向端部で測定した円
筒の直径 R 2 が、下記式 (1) 満たす、捲回体。

$$0.10\text{ mm} > R 1 - R 2 > - 0.10\text{ mm} \quad (1)$$

【請求項 2】

前記コアの幅方向端部で測定した円筒の直径の変位における最大外径差 (R 2) が、
0.20mm以下である、請求項 1 記載の捲回体。

【請求項 3】

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の平均直径 R 1、及び、幅方向端部で測定した円
筒の直径 R 2 が、下記式 (2) 満たす、請求項 1 又は 2 に記載の捲回体。

$$0.10\text{ mm} > R 1 - R 2 > 0\text{ mm} \quad (2)$$

【請求項 4】

前記微多孔膜の巻長が、50m以上10,000m以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれ

か 1 項に記載の捲回体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、捲回体に関する。

【背景技術】

【0002】

微多孔膜は、種々の物質の分離や選択透過分離膜、及び隔離材等として広く用いられており、その用途例としては、精密ろ過膜、燃料電池用、コンデンサー用セパレーター、又は機能材を孔の中に充填させ新たな機能を出現させるための機能膜の母材、電池用セパレーター等が挙げられる。中でも、ポリオレフィン製微多孔膜は、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラ等に広く使用されているリチウムイオン電池用のセパレーターとして好適に使用されている。

10

【0003】

また、これら捲回体は、例えばプラスチックのコアに巻かれて製造される。特に近年、特許文献 1 ～ 3 に代表されるような特異な形態のコアが用いられている。特許文献 1 には複数のリブを有するプラスチックのコアが開示されている。また、特許文献 2 にはリブが放射状に接続されたコアが開示されている。さらに特許文献 3 には、外筒部とリブの構造が特異であるコアが開示されている。

【0004】

20

さらに、捲回体外径の測定方法として特許文献 4 に計測機を用いた例や特許文献 5 には個別駆動スリット方法などが開示されている。同時に特許文献 6 にはコアの表面粗さを特定した捲回体の発明も開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 147318 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 23291 号公報

【特許文献 3】特開 2013 - 23290 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 88255 号公報

30

【特許文献 5】WO 2008 / 013114 号公報

【特許文献 6】WO 2011 / 024849 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、電池の高容量化に伴い使用されるセパレーターは薄膜化されてきており、これまで以上の膜厚均一性が求められている。高容量、高密度リチウムイオン二次電池用セパレーターとしては、蓄電体部として電極を多く使用できるという観点から薄膜のものが用いられる。

【0007】

40

このようにセパレーターが薄膜化してくると、特に捲回体として流通される際にコアの構造に起因する変形等が起こる問題点がある。上記特許文献 1 ～ 3、6 のようにコアに起因する変形を抑制するコアの構造は種々提案されている。しかしながら、電池用セパレーターにおける物性、特にリチウムイオン二次電池として構成された場合の電池性能への影響などは未知数であった。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、サイクル特性が良好となる微多孔膜を得ることができる捲回体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

微多孔膜をコアに捲回した場合、微多孔膜であるがゆえに、捲回後の微多孔膜には“巻き締まり”と呼ばれる現象が生じる。そうすると、コアの形状に依存したクリーブやコア自体の変形が発生し、捲回体の耳立ち、シワ、繰り出した際のフィルムの浪打やなどが生じる傾向があることが分かった。その他、スリット時の刃の接触熱によって微多孔膜自身が微小な熱変形をも生じ、耳立ちの原因ともなりうる。このような傾向は、膜厚が薄いほど、或いは捲回長（「巻長」と記載することもある）が長くなり、捲回回数が増えるほど、より顕在化するものと考えられる。

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、微多孔膜を捲回するコアの形状と微多孔膜の伸び（mm）を特定の範囲に設計・組み合わせることにより、上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は以下の通りである。

〔 1 〕

円柱形状を有するコアと、該コアに捲回された微多孔膜と、を有し、

前記微多孔膜の50、70分、1.0g加重における熱機械分析より計測されたTD方向伸びが、分析前のサンプル長さ10mmに対して5.0μm以上100μm以下であり、

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の直径の変位における最大外径差（R1）が、0.30mm以下であり、

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の平均直径R1、及び、幅方向端部で測定した円筒の直径R2が、下記式（1）を満たす、捲回体。

$$0.10\text{ mm} > R1 - R2 > -0.10\text{ mm} \quad (1)$$

〔 2 〕

前記コアの幅方向端部で測定した円筒の直径の変位における最大外径差（R2）が、0.20mm以下である、前項〔1〕記載の捲回体。

〔 3 〕

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の平均直径R1、及び、幅方向端部で測定した円筒の直径R2が、下記式（2）を満たす、前項〔1〕又は〔2〕に記載の捲回体。

$$0.10\text{ mm} > R1 - R2 > 0\text{ mm} \quad (2)$$

〔 4 〕

前記微多孔膜の巻長が、50m以上10,000m以下である、前項〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の捲回体。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、サイクル特性が良好となる微多孔膜を得ることができる捲回体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図1】コアの部品であるコアA～Dを示す模式図である。

【図2】コアの部品であるコアE～Hを示す模式図である。

【図3】実施例で用いたコアNO.1～6を示す模式図である。

【図4】実施例及び比較例で用いたコアNO.7～11を示す模式図である。

【図5】コアの直径の変位の測定方法を示す模式図である。

【図6】コアの直径の変位の測定部位を示す模式図である。

【図7】微多孔膜NO.1のTMAの測定結果である。

【図8】コアNO.1の中央部におけるR1の測定データである。

【図9】コアNO.1の中央部におけるR1の測定データのフーリエ変換結果である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施の形態」と略記する。）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0015】

〔捲回体〕

本実施形態の捲回体は、

円柱形状を有するコアと、該コアに捲回された微多孔膜と、を有し、

前記微多孔膜の50、70分、1.0g加重における熱機械分析より計測されたTD方向伸びが、5.0μm以上100μm以下であり、

前記コアの幅方向中央で測定した円筒の直径の変位における最大外径差（R1）が、0.30mm以下である。

10

【0016】

微多孔膜を捲回するコアの形状と微多孔膜のTD熱収縮を特定の範囲に設計・組み合わせることで、特にリチウムイオン二次電池のサイクル特性が良好となる微多孔膜を得ることができる捲回体の実現される。

【0017】

ここで、「捲回体」とは、コア上に、一様の幅の微多孔膜が所定の長さ分だけ捲回されたものをいう。巻長や幅は特に制限されるものではないが、好ましくは、巻長は50m～10,000m、幅は数mm～1,000mm程度である。微多孔膜がリチウムイオン二次電池用セパレーターとして用いられる場合には、好ましくは、巻長は500m～5,000m、幅は20mm～500mm程度である。

20

【0018】

また、捲回体において、微多孔膜の巻長（m）（捲回された微多孔膜の全長）に対する微多孔膜の積層回数（回）（捲回数）の比（積層回数／巻長）は、好ましくは2.0（回／m）以下であり、より好ましくは1.5（回／m）以下、さらに好ましくは1.0（回／m）以下である。比（積層回数／巻長）が小さいほど、巻長に対して微多孔膜の積層回数が少ないことを意味する。比（積層回数／巻長）が2.0（回／m）以下であることにより、微多孔膜の巻き締まりが小さくなるため、捲回体から繰り出される微多孔膜の膜厚均一性が向上する傾向にある。さらに、同じ微多孔膜の厚み又は巻長で比較した場合、捲回体の外径値が相対して大きくなり、R（捲回体の外径値の半径）が大きくなるため、捲回時に微多孔膜同士の摩擦によるこすれの頻度が少なくなり、捲回体の静電気量が減る傾向にある。

30

【0019】

捲回体の静電気量は、好ましくは1.0kV以下であり、より好ましくは0.6kV以下であり、さらに好ましくは0.4kV以下、最も好ましくは0.2kV以下である。静電気量が1.0kV以下であることにより、捲回体から電池捲回体を作製する際に微多孔膜を引き出すときにおけるシワなどが軽減するため、電池捲回性がより向上する傾向にある。

【0020】

〔コア〕

40

「コア」とは、微多孔膜の巻き取りに用いられる紙管やABS樹脂やフェノール樹脂製の円筒状の巻芯等の、外形が円柱形状である巻芯をいう。このようなコアの外径は、微多孔膜の捲回後の巻き締まりを緩和する観点から、好ましくは5インチ以上であり、より好ましくは6インチ以上であり、さらに好ましくは8インチ以上であり、よりさらに好ましくは9インチ以上である。コアの外径の上限値は、特に制限はないが、ハンドリングの観点からは、好ましくは20インチ以下であり、より好ましくは15インチ以下である。

【0021】

コアの幅（長さ）は、好ましくは10mm以上1,000mm以下であり、より好ましくは50mm以上1,000mm以下、さらに好ましくは100mm以上1,000mm以下である。コアの幅が10mm以上であることにより、微多孔膜がコアの品質による影

50

響を受けやすいため、本発明が特に有用である。

【0022】

コアの幅方向中央で測定した円筒の直径の変位における最大外径差（ R_1 ）は、0.30mm以下であり、好ましくは0.25mm以下であり、より好ましくは0.20mm以下である。最大外径差（ R_1 ）が0.30mm以下であることにより、巻締りによるクリープ変形が抑制され、繰りだした際の端部の浪打が軽減される。なお、最大外径差（ R_1 ）の下限は特に限定されないが、0.030mm以上が好ましい。

【0023】

また、コアの幅方向端部で測定した円筒の直径の変位における最大外径差（ R_2 ）は、0.20mm以下であり、好ましくは0.19mm以下であり、より好ましくは0.15mm以下である。最大外径差（ R_2 ）が0.2mm以下であることにより、スリット時にタッチロール上でのコアのバウンド現象が抑えられ、スリット張力が安定し、微多孔膜が刃物に通過する際に脈動することなく、安定的にスリットすることが実現される。それによって、スリット端部の塑性変形が抑制され、耳立ちの発生が大きく軽減される。なお、最大外径差（ R_2 ）の下限は特に限定されないが、0.030mm以上が好ましい。

10

【0024】

ここで、最大外径差（ R_1 、 R_2 ）とは、コアの軸と垂直な方向からみた投影された外径（コア直径）と平均直径の差の最大振幅のことである。この値は以下の方法で算出される。コアの軸の周りの投影された外径と平均直径の差の値をとり、これをフーリエ変換し、最大強度の周波数を得る。さらに、当該周波数での強度を逆フーリエ変換した値をもって最大外径差を求めることができる。

20

【0025】

図5に示す外径差測定器は、データ収集用パソコン1と、データ収集用パソコン1に接続された測定したデータの処理装置2と、データを測定するための測定用レーザーの発光部3a及び測定レーザーの受光部3bと、を有する。コア4は、測定用レーザーの発光部3a及び測定レーザーの受光部3bにより、各1.2°ごとに測定を行い、360°全周期に渡って測定される。データ収集用パソコン1及び処理装置2により、全測定結果の総和を300で除した値をもとめることにより、平均直径を求めることができる。

【0026】

30

なお、「コアの幅方向中央で測定した円筒の直径」とは、図6に示すコア中央部の測定部位5で表される個所の円筒の直径をいう。また、「コアの幅方向端部で測定した円筒の直径」とは、図6に示すコア端部の測定部位6a、6bで表される個所の円筒の直径をいう。

【0027】

また、コアの幅方向中央で測定した円筒の平均直径 R_1 、及び、幅方向端部で測定した円筒の平均直径 R_2 が、下記式（1）満たすことが好ましく、下記式（2）満たすことがより好ましく、下記式（3）満たすことがさらに好ましい。

$$0.10\text{ mm} > R_1 - R_2 > -0.10\text{ mm} \quad (1)$$

$$0.10\text{ mm} > R_1 - R_2 > 0\text{ mm} \quad (2)$$

$$0.09\text{ mm} > R_1 - R_2 > 0.02\text{ mm} \quad (3)$$

40

【0028】

平均直径 R_1 及び R_2 が上記式を満たすことにより、巻締りによるクリープ変形によっても微多孔膜の端部と中央部の変形差が拡大せず、シワ及び／又は耳立ちが抑制される傾向にある。

【0029】

以上のコアの直径の最大外径差（ R_1 、 R_2 ）、平均直径（ R_1 、 R_2 ）については、コアのスリーブを肉厚にしたり、リブの本数を増加することによって小さくすることが可能である。

【0030】

50

コアの素材としては、特に限定されないが、熱膨張係数が小さく、剛性が高く、湿度に対する膨潤性が低く、捲回性に優れるといった観点から、プラスチックや熱硬化性樹脂等が好ましい。コア素材が紙である場合は、特に樹脂等で表面をコートすることで、所望の特性が得られやすい。

【0031】

熱膨張係数の絶対値は、好ましくは $150 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であり、より好ましくは $100 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であり、さらに好ましくは $50 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下である。熱膨張係数の絶対値が $150 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であることにより、例えば捲回体を長期間輸送する際、外気温の影響によりコアが膨張及び/又は収縮しにくいいため、微多孔膜に力がかかりにくく、品質が保持されやすい傾向にある。結果として電池容量バラツキの軽減にも効果的である。なお、熱膨張係数の絶対値の下限は、特に限定されないが、例えば、 $2.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上が好ましい。

10

【0032】

また、上記湿度に対する膨潤性は、温度 25°C 、相対湿度 50% および 100% 加湿下にコアを 24 時間静置した際の外径値から算出される値（膨潤率）によって評価することが可能である。この膨潤率は、好ましくは 0.06% 以下であり、より好ましくは 0.04% 以下であり、さらに好ましくは 0.02% 以下である。膨潤率が 0.06% 以下であることにより、例えば捲回体を長期間輸送する際、外気の湿度の影響によりコアが膨張しにくいいため、微多孔膜には厚み方向に力がかかりにくく、微多孔膜の品質が保持されやすい傾向にある。その結果として、電池容量バラツキの軽減にも効果的である。この様に熱膨張係数や湿度に対する膨潤性が適正であると、コアの直径の最大変位、平均直径（ $R1$ 、 $R2$ ）を小さくすることができる。なお、膨潤率の下限は、特に限定されないが、例えば、 0% 以上が好ましい。

20

【0033】

このような形態のコアは、素材の選択やエージング条件の最適化によって得ることが可能である。湿度に対する膨潤性の低いコアを製造するのに適した素材としては、ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン、或いは極性基を少なくしたABS、加熱処理したペークライトなどが挙げられる。なお、「エージング」とは、一定温度、時間内で加熱し、樹脂の残留応力を開放する工程をいう。

【0034】

また、本実施形態においては、コアは、図1～2で表されるような種々の態様のコア部の部品を、図3～4で表されるように組み合わせたものであってもよい。このようなコアであれば、より容易に幅方向中央と幅方向端部の円筒の直径の変位などを制御することが可能となる。ここで、幅の小さいコアを組み合わせ、幅の大きなコアを作成することができる。このことから、小さいコア部品の金型のみを作製することによって、様々な幅のコアを作ることが可能であり、製造コストの面で有効である。

30

【0035】

〔微多孔膜〕

微多孔膜は、コアに捲回されている。微多孔膜の 50°C 、 70°C 、 1.0g 加重における熱機械分析（TMA）より計測されたTD方向の伸び（ μm ）は、 $5.0\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $55\mu\text{m}$ 以下である。伸びが $100\mu\text{m}$ 以下であることにより、スリット時に刃物同士の接触熱によるスリット端部の熱変形が抑制され、巻き長が長くなっても、耳立ちの発生がより抑制される。また、伸びが $5.0\mu\text{m}$ 以上であることにより、コアの表面の微小な凹凸に勘合した微多孔膜の変形が誘起され、スリット時に発生する巻ずれが抑制された捲回体となる。伸びは実施例に記載の方法により測定することができる。

40

【0036】

微多孔膜の気孔率は、好ましくは 20% 以上であり、より好ましくは 30% 以上であり、さらに好ましくは 32% 以上である。微多孔膜の気孔率が 20% 以上であることにより、リチウムイオンの急速な移動に対する追従性がより向上する傾向にある。一方、微多孔

50

膜の気孔率は、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。微多孔膜の気孔率が90%以下であることにより、膜強度がより向上し、自己放電がより抑制される傾向にある。微多孔膜の気孔率は実施例に記載の方法により測定することができる。

【0037】

微多孔膜の透気度は、好ましくは1秒以上であり、より好ましくは50秒以上であり、さらに好ましくは55秒以上である。微多孔膜の透気度が1秒以上であることにより、膜厚、気孔率、平均孔径のバランスがより向上する傾向にある。また、微多孔膜の透気度は、好ましくは400秒以下であり、より好ましくは300秒以下であり、さらに好ましくは270秒以下である。微多孔膜の透気度が400秒以下であることにより、透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の透気度は実施例に記載の方法により測定することができる。

10

【0038】

微多孔膜の引張強度は、MD及びTD(MDと直交する方向、膜幅方向)の両方向において、それぞれ、好ましくは10MPa以上であり、より好ましくは30MPa以上であり、さらに好ましくは32MPa以上である。引張強度が10MPa以上であることにより、スリットや電池捲回時での破断がより抑制され、電池内の異物等による短絡がより抑制され、又は、表面粗度の高いコアからの転写がより抑制される傾向にある。一方、微多孔膜の引張強度は、好ましくは500MPa以下であり、より好ましくは300MPa以下であり、さらに好ましくは200MPa以下である。微多孔膜の引張強度が500MPa以下であることにより、加熱試験時に微多孔膜が早期に緩和して収縮力が弱まり、結果として安全性が高まる傾向にある。

20

【0039】

微多孔膜の引張弾性率は、MD及びTDの両方向において、それぞれ、好ましくは120N/cm以下であり、より好ましくは100N/cm以下であり、さらに好ましくは90N/cm以下である。引張弾性率が120N/cm以下であることにより、リチウムイオン二次電池用のセパレーターとしては極度に配向していないことを示しており、加熱試験等において、例えばポリエチレンなどの閉塞剤が溶融し収縮する際に、早期にポリエチレンなどが応力緩和を起こす。これによって電池内でのセパレーターの収縮が抑えられ、電極同士の短絡を防ぎやすくなる傾向にある(セパレーターの、加熱時の安全性を向上し得る)。このような低引張弾性率の微多孔膜は、微多孔膜を形成するポリオレフィン中に重量平均分子量が500,000以下のポリエチレンを含むことによって達成しやすい。一方、微多孔膜の引張弾性率の下限値は、特に制限はないが、好ましくは10N/cm以上であり、より好ましくは30N/cm以上であり、さらに好ましくは50N/cm以上である。微多孔膜の引張弾性率は、延伸の程度を調整したり、必要に応じ延伸後に緩和を行うこと等により適宜調整することができる。

30

【0040】

微多孔膜の膜厚は、好ましくは1.0μm以上であり、より好ましくは2.0μm以上であり、さらに好ましくは3.0μm以上である。微多孔膜の膜厚が1.0μm以上であることにより、膜強度がより向上する傾向にある。また、微多孔膜の膜厚は、好ましくは500μm以下であり、より好ましくは100μm以下であり、さらに好ましくは80μm以下である。微多孔膜の膜厚が500μm以下であることにより、透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の膜厚は実施例に記載の方法により測定することができる。

40

【0041】

微多孔膜が近年の比較的高容量のリチウムイオン二次電池に使用されるセパレーターである場合、微多孔膜の膜厚は、好ましくは25μm以下であり、より好ましくは20μm以下であり、さらに好ましくは16μm以下であり、特に好ましくは12μm以下である。この場合、微多孔膜の膜厚が25μm以下であることにより、透過性がより向上する傾向にある。

【0042】

50

なお、上記のような巻長、気孔率、透気度、引張強度、引張弾性率、膜厚とすることは、上述した特定のコアと相俟って、膜厚均一性が良好な微多孔膜を得ることが可能な捲回体を実現する観点から好適である。また、微多孔膜の態様としては、単層体の態様であっても積層体の態様であってもよい。

【0043】

〔捲回体の製造方法〕

次に、本実施の形態における捲回体の製造方法について説明するが、ポリマー種、溶媒種、押出方法、延伸方法、抽出方法、開孔方法、熱固定（熱処理ともいう）方法等において、一例を示すものに過ぎず、以下に限定されない。

【0044】

まず、捲回体の製造方法において、微多孔膜を用意する方法（微多孔膜の製造方法）は、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、ポリマー材料と可塑剤、或いはポリマー材料と可塑剤と無機材とを溶融混練しシートを押出す押出工程と、シートを延伸する延伸工程、延伸フィルムから可塑剤（及び必要に応じて無機材）を抽出する抽出工程、更には熱固定（熱処理ともいう）する熱固定工程を含む製造方法が挙げられる。また、溶媒を用いず、適度に結晶化したフィルムを延伸開孔することによって製造することもできるし、無機フィラーや有機フィラーとのポリマー材料との混練物を、延伸することによってフィラーとの界面を介して開孔してもよい。更には、微多孔膜の表面に無機材を塗工してもよい。

【0045】

なお、用意する微多孔膜の好ましい態様としては、前述したものが挙げられる。

【0046】

捲回体の製造方法として、より具体的には、

ポリオレフィンと、可塑剤と、必要に応じて無機材と、を含むポリオレフィン組成物を混練して混練物を得る混練工程と、

得られた混練物を押出し、シート状（単層、積層であることは問わない）に成型して冷却固化させてシートを得るシート成形工程と、

得られたシートから、必要に応じて可塑剤や無機材を抽出し、更にシートを一軸以上の方向へ延伸する延伸工程と、

延伸工程の後、さらに必要に応じてシートから可塑剤や無機材を抽出し、更に熱処理を行い、微多孔膜を得る後加工工程と、

得られた微多孔膜を、必要に応じてスリットして、所定のコアへ捲回する捲回工程と、を有する方法が挙げられる。

【0047】

〔混練工程〕

混練工程は、ポリオレフィンと、可塑剤と、必要に応じて無機材と、を含むポリオレフィン組成物を混練して混練物を得る工程である。

【0048】

（ポリオレフィン）

混練工程において用いられるポリオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレンのホモ重合体、又はエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びノルボルネンからなる群より選ばれる少なくとも2つ以上のモノマーにて形成される共重合体が挙げられる。このなかでも、孔が閉塞せずに、より高温で熱固定が行えるという観点から、高密度ポリエチレン（ホモポリマー）、低密度ポリエチレンが好ましく、高密度ポリエチレン（ホモポリマー）がより好ましい。なお、ポリオレフィンは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0049】

また、重量平均分子量が500,000以下のポリオレフィンを含む（ポリオレフィン全体に対し、好ましくは40質量%以上、より好ましくは80質量%以上の割合で含む）

10

20

30

40

50

ポリオレフィン組成物を用いることが好ましい。重量平均分子量が500,000以下のポリオレフィンを用いることにより、電池加熱試験等において早期にポリマーの収縮の緩和が起き、特に加熱安全性試験において安全性を保ちやすい傾向にある。なお、重量平均分子量が500,000以下のポリオレフィンを用いる場合と、500,000を超えるポリオレフィンを用いる場合と、を比較すると、得られる微多孔膜の厚み方向の弾性率が小さくなる傾向にあるため、比較的コアの凹凸が転写されやすい微多孔膜が得られる。この点、上述した特有のコアを使用することによって、重量平均分子量が500,000以下のポリオレフィンを含む微多孔膜であっても、電池品質のバラツキを抑えながら、安全性をも維持できるという驚くべき効果が発現する。この効果は、微多孔膜を形成するポリオレフィンとして、重量平均分子量が500,000以下のみのポリオレフィンを使用する場合に、より顕著なものとなる。

10

【0050】

また、微多孔膜全体の重量平均分子量は、好ましくは100,000以上1,200,000以下であり、より好ましくは150,000以上800,000以下である。重量平均分子量が100,000以上であることにより、熔融時の耐破膜性が発現しやすくなる傾向にある。また、重量平均分子量が1,200,000以下であることにより、押出工程が容易となり、また、熔融時の収縮力の緩和が早くなり耐熱性が向上する傾向にある。

【0051】

混練工程において、ポリエチレン以外のポリマーをブレンドする場合は、ポリエチレン以外のポリマーの割合は、ポリマー全体に対して、好ましくは1～80質量%であり、より好ましくは2～50質量%であり、さらに好ましくは3～20質量%であり、特に好ましくは5～10質量%である。ポリエチレン以外のポリマーの割合が1質量%以上であることにより、例えばポリエチレンよりも高弾性率のポリマーであれば、厚み方向の耐圧縮性が向上する傾向にある。また、ポリエチレンよりも高融点のポリマーであれば、耐熱性が向上する傾向にある。一方で、ポリエチレン以外のポリマーの割合が80質量%以下であることにより、ポリエチレンとの均一性により、透過性がより向上する傾向にある。

20

【0052】

混練工程において用いられるポリオレフィン組成物には、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等の公知の添加剤を含んでいてもよい。

30

【0053】

(可塑剤)

上記可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成しうる有機化合物が挙げられる。より具体的には、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-ドデカン、パラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、パラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。可塑剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0054】

可塑剤の割合は特に限定されないが、得られる微多孔膜の気孔率の観点から、ポリオレフィンと、可塑剤と、必要に応じて配合される無機材との合計質量に対して20質量%以上が好ましく、熔融混練時の粘度の観点から90質量%以下が好ましい。

40

【0055】

(無機材)

上記無機材としては、特に限定されないが、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、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、

50

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；ガラス繊維等が挙げられる。無機材は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのなかでも、電気化学的安定性や、耐熱性向上の観点から、シリカ、アルミナ、チタニアがより好ましい。

【0056】

混練方法としては、特に限定されないが、例えば、まず原材料の一部或いは全部を必要に応じてヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で事前混合する。次いで、全ての原材料について、一軸押出機、二軸押出機等のスクリュウ押出機、ニーダー、ミキサー等により熔融混練する。混練物は、T型ダイや環状ダイ等より押出される。このとき、単層押出しであっても積層押出しであっても構わない。

10

【0057】

なお、混練時においては、原料ポリマーに酸化防止剤を所定の濃度で混合した後、窒素雰囲気置換し、窒素雰囲気を維持した状態で熔融混練を行うことが好ましい。熔融混練温度は、好ましくは160℃以上であり、より好ましくは180℃以上である。また、熔融混練温度は、好ましくは300℃以下であり、より好ましくは240℃以下である。

【0058】

〔シート成形工程〕

シート成形工程は、得られた混練物を押出し、シート状（単層、積層であることは問わない）に成型して冷却固化させてシートを得る工程である。シート成形の方法としては、特に限定されないが、例えば、熔融混練し押出された熔融物を、圧縮冷却により固化させる方法が挙げられる。冷却方法としては、冷風や冷却水等の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールやプレス機に接触させる方法等が挙げられるが、冷媒で冷却したロールやプレス機に接触させる方法が、膜厚制御性が優れる点で好ましい。

20

【0059】

〔延伸工程〕

延伸工程は、得られたシートから、必要に応じて可塑剤や無機材を抽出し、更にシートを一軸以上の方向へ延伸する工程である。シートの延伸方法としては、ロール延伸機によるMD一軸延伸、テンターによるTD一軸延伸、ロール延伸機とテンター、或いはテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターやインフレーション成形による同時二軸延伸等が挙げられる。より均一な膜を得るという観点からは、同時二軸延伸であることが好ましい。

30

【0060】

トータルの面倍率は、膜厚の均一性、引張伸度、気孔率と平均孔径のバランスの観点から、好ましくは8倍以上であり、好ましくは15倍以上であり、好ましくは30倍以上である。トータルの面倍率が8倍以上であることにより、高強度で厚み分布が良好のものが得られやすくなる傾向にある。

【0061】

可塑剤や無機材の抽出方法としては、特に限定されないが、例えば、抽出溶媒に浸漬、或いはシャワーする方法等が挙げられる。抽出溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィンに対して貧溶媒であり、且つ、可塑剤や無機材に対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが好ましい。このような抽出溶媒としては、特に限定されないが、例えば、n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレンや1,1,1-トリクロロエタン、フルオロカーボン系等ハロゲン化炭化水素類；エタノールやイソプロパノール等のアルコール類；アセトンや2-ブタノン等のケトン類；アルカリ水等が挙げられる。抽出溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0062】

なお、無機材は、全工程内のいずれかで全量或いは一部を抽出してもよいし、製品中に残存させてもよい。また、抽出の順序、方法及び回数については特に制限はない。無機材

50

の抽出は、必要に応じて行わなくてもよい。

【 0 0 6 3 】

〔後加工工程〕

後加工工程は、延伸工程の後、さらに必要に応じてシートから可塑剤や無機材を抽出し、更に熱処理を行い、微多孔膜を得る工程である。

【 0 0 6 4 】

熱処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、テンターやロール延伸機を利用して、延伸及び緩和操作等を行う熱固定方法が挙げられる。緩和操作とは、膜のMD及び/或いはTDへ、ある所定の温度及び緩和率で行う縮小操作のことをいう。緩和率とは、緩和操作後の膜のMD寸法を操作前の膜のMD寸法で除した値、或いは緩和操作後のTD寸法を操作前の膜のTD寸法で除した値、或いは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。

【 0 0 6 5 】

所定の温度（緩和操作における温度）としては、熱収縮率の観点から、100以上が好ましく、気孔率及び透過性の観点から135未満が好ましい。所定の緩和率としては、熱収縮率の観点から、好ましくは0.9以下であり、より好ましくは0.8以下である。また、しわ発生防止と気孔率及び透過性の観点から0.6以上であることが好ましい。緩和操作は、MD、TD両方向で行ってもよいが、MD或いはTD片方だけの緩和操作でも、操作方向だけでなく操作と垂直方向についても、熱収縮率を低減することが可能である。

【 0 0 6 6 】

〔捲回工程〕

捲回工程は、得られた微多孔膜を、必要に応じてスリットして、所定のコアへ捲回する工程である。なお、使用するコアの好ましい態様は前述のとおりである。

【 0 0 6 7 】

捲回体の製造方法は、上記各工程に加え、積層体を得るための工程として、単層体を複数枚重ね合わせる工程を有してもよい。また、電子線照射、プラズマ照射、界面活性剤塗布、化学的改質等の表面処理工程を有してもよい。

【 0 0 6 8 】

本実施形態の捲回体から得られる微多孔膜は、従来の微多孔膜と比較して厚み分布が維持されている。そのため、微多孔膜を特に高容量電池のセパレーターとして使用することは、均一な電池性能を得る観点から好適である。

【 0 0 6 9 】

なお、上述した各種パラメータについては、特に断りのない限り、後述する実施例における測定法に準じて測定される。

【実施例】

【 0 0 7 0 】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の物性は以下の方法により測定した。

【 0 0 7 1 】

（１）重量平均分子量

Waters社製ALC/GPC 150C型（商標）を用い、標準ポリスチレンを以下の条件で測定し校正曲線を作成した。また、下記各ポリマーについても同様の条件でクロマトグラムを測定し、校正曲線に基づいて、下記方法により各ポリマーの重量平均分子量を算出した。

カラム : 東ソー製 GMH₆-HT（商標）2本 + GMH₆-HTL（商標）2本
 移動相 : o-ジクロロベンゼン
 検出器 : 示差屈折計
 流速 : 1.0 ml/min

カラム温度：140

試料濃度：0.1 wt %

【0072】

(ポリエチレンの重量平均分子量)

得られた校正曲線における各分子量成分に0.43(ポリエチレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター=17.7/41.3)を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得て、重量平均分子量を算出した。

【0073】

(ポリプロピレンの重量平均分子量)

得られた校正曲線における各分子量成分に0.63(ポリプロピレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター)を乗じることによりポリプロピレン換算の分子量分布曲線を得て、重量平均分子量を算出した。

【0074】

(組成物の重量平均分子量)

最も質量分率の大きいポリオレフィンのQファクター値を用い、その他はポリエチレンの場合と同様にして重量平均分子量を算出した。

【0075】

(2) 膜厚(μm)

東洋精機製の微小測厚器、KBM(商標)を用いて室温 23 ± 2 、相対湿度は60%で微多孔膜の膜厚を測定した。具体的には、TD方向全幅にわたりほぼ等間隔に5点膜厚を測定し、その平均値を膜厚とした。

【0076】

(3) 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。なお、混合組成物の密度は、用いた原料の各々の密度と混合比より計算して求められる値を用いた。

$$\text{気孔率}(\%) = (\text{体積} - \text{質量} / \text{混合組成物の密度}) / \text{体積} \times 100$$

【0077】

(4) 透気度($\text{sec}/100\text{cm}^3$)

JIS P-8117(2009年)に準拠し、東洋精器(株)製のガーレー式透気度計、G-B2(商標)により透気度を測定した。

【0078】

(5) TD方向の伸び

島津製作所製TMA50(商標)を用いて、50、70分での1.0g荷重の条件で、TD方向の伸びを測定した。具体的には、MD方向に幅3mmに切り出したサンプルを、チャック間距離が10mmとなるようにチャックに固定し、専用プローブにセットした後、荷重を1.0g設定し、温度が50一定で120分加熱した。その70分経過したときのサンプル長さを計測し、伸び(μm)とした。

【0079】

(6) コアの平均直径

図5に示す外径差測定器を用いてコアの平均直径を測定した。サンプリングは1.2°ごとにおこない、360°全周期に渡って測定した。全測定結果の総和を300で除して平均直径を算出した。

【0080】

(7) コアの幅方向中央部で測定した円筒の直径の変位における最大外径差(R1)

図5に示す外径差測定器を用いて、図6に示す5の位置で測定を行い、その部位での平均直径を算出した。次に、各角度での直径と平均直径の差を持って、各角度での外径差とした。当該測定された外径差をフーリエ変換し、最大強度を持つ周波数での強度を振幅へ再変換した値を最大外径差(R1)とした。

10

20

30

40

50

【0081】

なお、図8にコアNO. 1の中央部におけるR1の測定データを示し、図9にコアNO. 1の中央部におけるR1の測定データのフーリエ変換結果をしめす。

【0082】

(8) コアの幅方向端部はで測定した円筒の直径の変位における最大外径差(R2)

図5に示す外径差測定器を用いて、図6に示す6a、6bの位置で測定を行い、それぞれの平均直径を算出した。次に、各角度での直径と平均直径の差を持って、各角度での外径差とした。当該測定された外径差をフーリエ変換し、最大強度を持つ周波数での強度を振幅へ再変換した値を最大外径差(R2)とした。

【0083】

(9) 積層回数/巻長

捲回体の積層回数(回)を測定し、捲回された微多孔膜の巻長(m)で除して算出した。

【0084】

(10) 電池容量バラツキ(%)

a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 LiCoO_2 を92.2質量%、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)3.2質量%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 $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、正極の活物質塗布量は $250\text{g}/\text{m}^2$ 、活物質嵩密度は $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにした。

【0085】

b. 負極の作製

負極活物質として人造グラファイト96.9質量%、バインダー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%とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.7質量%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 $12\mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターで塗布し、120で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、負極の活物質塗布量は $106\text{g}/\text{m}^2$ 、活物質嵩密度は $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにした。

【0086】

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 LiPF_6 を濃度 $1.0\text{mol}/\text{L}$ となるように溶解させて調製した。

【0087】

d. 電池組立

セパレーターを直径18mm、正極及び負極を直径16mmの円形に切り出し、正極と負極の活物質面が対向するよう、正極、セパレーター、負極の順に重ね、蓋付きステンレス金属製容器に収納した。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接していた。この容器内に前記した非水電解液を注入して密閉した。室温にて1日放置した後、25雰囲気下、3mA(0.5C)の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するようにして電流値を3mAから絞り始めるという方法で、合計6時間、電池作製後の最初の充電を行った。続いて、3mA(0.5C)の電流値で電池電圧3.0Vまで放電した。

【0088】

e. 電池容量のバラツキ(%)

25雰囲気下、6mA(1.0C)の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行った。続いて6mA(1.0C)の電流値で電池電圧3.0Vまで放電した。そ

10

20

30

40

50

のときの電池容量を測定した。この操作を合計 100 セルの電池で行い、100 セルの平均容量から ± 5 % 以上ばらついたセルの割合を算出し、電池容量ばらつき値とした。

電池容量バラツキ (%) = { 平均容量の ± 5 % の範囲外であったセル数 / 100 } × 100 (%)

【0089】

f. サイクル特性

充放電は 60 雰囲気下で 100 サイクル実施した。充電は 6.0 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、到達後 4.2 V を保持するようにして電流値を 6.0 mA から絞り始めるという方法で、合計 3 時間充電した。放電は 6.0 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。100 サイクル目の放電容量と 1 サイクル目の放電容量から、容量維持率を算出した。容量維持率が高い場合、良好なサイクル特性を有するものと評価した。

【0090】

(11) 長期保存の促進試験

捲回体の長期保存促進試験として、40 で、1 週間のエージングを行った。

【0091】

(12) 波打ち評価

セパレーターを平滑な平面上に 2 m 繰り出し、平面に密着せずに浮き上がる箇所がある場合、浮き上がった部分の基面からの最大高さを測定し、下記評価基準により波打ちを評価した。

- : 浮き上がった部分の基面からの最大高さが 0 mm 以上 0.2 mm 未満
- : 浮き上がった部分の基面からの最大高さが 0.2 mm 以上 0.4 mm 未満
- : 浮き上がった部分の基面からの最大高さが 0.4 mm 以上 0.6 mm 未満

× : 浮き上がった部分の基面からの最大高さが 0.6 mm 以上

- : 捲回できなった場合

【0092】

(13) しわ評価

捲回体の外観を観察して巻き取り方向のしわの発生を確認した。捲回体のフィルム表面に対するシワの面積率を測定し、下記評価基準によりしわを評価した。

- : 面積率が、0 %
- : 面積率が、0 % 超過 2 % 未満
- : 面積率が、2 % 以上 5 % 未満
- : 面積率が、5 % 以上 7 % 未満

× : 面積率が、7 % 以上

- : 捲回できなかった場合。

【0093】

(14) 耳立ち評価

図 5 に示す外径差測定器を用いて、捲回体の平均直径を算出した。次に、各角度での直径と平均直径の差を持って、各角度での外径差とした。当該測定された外径差をフーリエ変換し、最大強度を持つ周波数での強度を振幅へ再変換した値を捲回体の最大外径差とした。得られた最大外径差に基づいて、下記評価基準により、耳立ちを評価した。

- : 最大外径差が 0 mm 以上 0.2 mm 未満
- : 最大外径差が 0.2 mm 以上 0.4 mm 未満
- : 最大外径差が 0.4 mm 以上 0.6 mm 未満

× : 最大外径差が 0.6 mm 以上

- : 捲回できなかった場合

【0094】

[製膜例 1]

重量平均分子量が 2,000,000 のホモポリマーのポリエチレン (PE(A)) を 99 質量 %、酸化防止剤としてペンタエリスリチル - テトラキス - [3 - (3, 5 - ジ -

10

20

30

40

50

t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を 1 質量% 添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン (37.78 における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

【0095】

押出機内で混合物と流動パラフィンを熔融混練し、押し出されるポリオレフィン組成物中に占める流動パラフィン量比が質量70%となるように(即ち、ポリマー濃度が30質量%となるように)、フィーダー及びポンプを調整した。熔融混練条件は、設定温度230 であり、スクリー回転数240rpm、吐出量18kg/hで行った。

10

【0096】

続いて、熔融混練物を、T - ダイを経て表面温度25 に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、原反膜厚1400μmのゲルシートを得た。

【0097】

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.0倍(即ち、7×6倍)、二軸延伸温度125 とした。

【0098】

次に、延伸後のゲルシートをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

【0099】

20

次に、熱固定(「HS」と略記することがある)を行なうべくTDテンターに導き、熱固定温度125、延伸倍率1.8倍でHSを行い、その後、0.5倍の緩和操作(即ち、HS緩和率が0.5倍)を行った。その後、得られた微多孔膜について、端部を裁断し幅1,100mm、長さ5,000mのマザーロールとして巻き取り、表1に示すNo1の微多孔膜を得た。得られた膜について膜厚、透気度、気孔率を測定し表1に示した。

【0100】

[製膜例2~7]

製膜例1と同様の操作により、ポリマー吐出量、二軸延伸倍率、HS延伸倍率を調整し、表1記載のNo.2~No.7の微多孔膜のマザーロールを得た。

【0101】

30

[製膜例8]

ユニチカ(株)製のガラス製通気シート(E01Z-SK、13μm)をもって表1記載のNo.8の微多孔膜とした。

【0102】

[コア例]

図3、4に示すコアNO.1~11は、ABSを射出成型した図1、2に示すコアA~Hを熱溶接接着したものである。図3、4に示すコアNO.1~11は、表1においてコアNo.1~11として示す。また、コアNO.12としては、ステンレス(SUS316)を加工し、外径が200mm、内径が76mm、幅90mmの円筒を用いた。

【0103】

40

[実施例1]

製膜例1で得られた微多孔膜のマザーロールから、微多孔膜を幅60mmでスリットし、コアNo.1のコアに巻き取って実施例1の巻回体を得た。なお、スリッターにおける繰り出し張力はマザーロールの全幅1.1mに対し110Nとし、60mm幅の各巻回物の張力はいずれも5Nとなるように制御した。本巻回体を用いて各種評価を行い、その結果を表1に示した。

【0104】

[実施例2~12、比較例1~6]

実施例1と同様にして操作を行い、結果を表1に示した。

【0105】

50

【表 1】

実施例																		比較例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1																		2						3						4						5						6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
微多孔膜	微多孔膜NO.																		1 <td colspan="6">1<td colspan="6">1<td colspan="6">1<td colspan="6">1<td colspan="6">8</td></td></td></td></td>						1 <td colspan="6">1<td colspan="6">1<td colspan="6">1<td colspan="6">8</td></td></td></td>						1 <td colspan="6">1<td colspan="6">1<td colspan="6">8</td></td></td>						1 <td colspan="6">1<td colspan="6">8</td></td>						1 <td colspan="6">8</td>						8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	膜厚(μm)																		7						7						7						7						7						13																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	気孔率(%)																		40						39						42						41						29						53						40						40						40						61						40						40						40						60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	透気度(sec/100cm ³)																		100						170						165						260						100						100						70						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100						100</					

長期保存の加速試験として40で、1週間のエージングを行った捲回体を用いて試験をした。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0106】

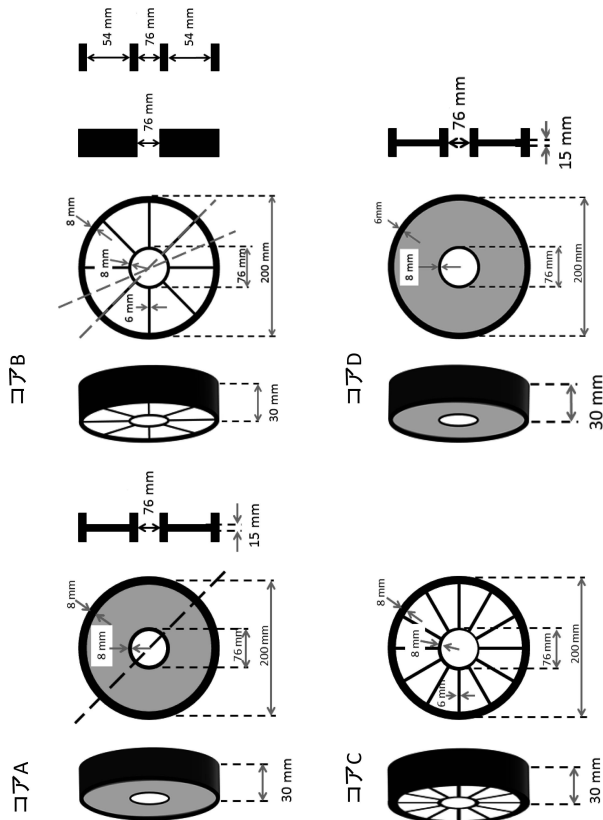
本発明の捲回体から得られる微多孔膜は、特に薄膜が使用される高容量のリチウムイオン電池用セパレーターとして好適に使用される。

【符号の説明】

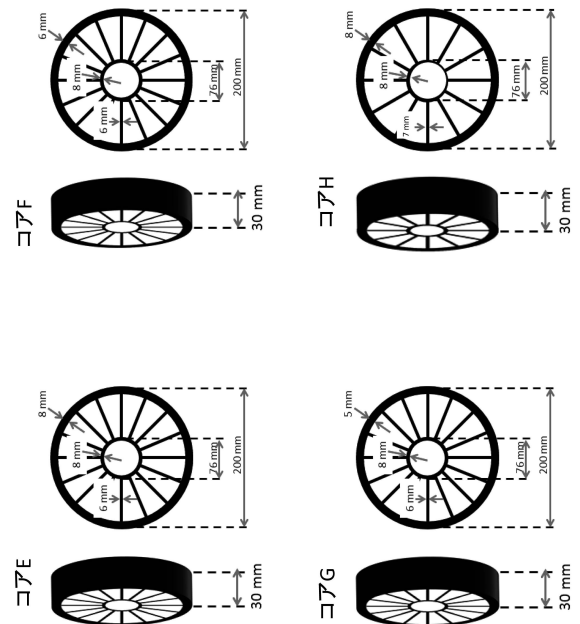
【0107】

1：データ収集用パソコン、 2：測定したデータの処理装置、 3a：測定用レーザーの発光部、 3b：測定レーザーの受光部、 4：コア、 5：コア中央部の測定部位、 6a、6b：コア端部の測定部位

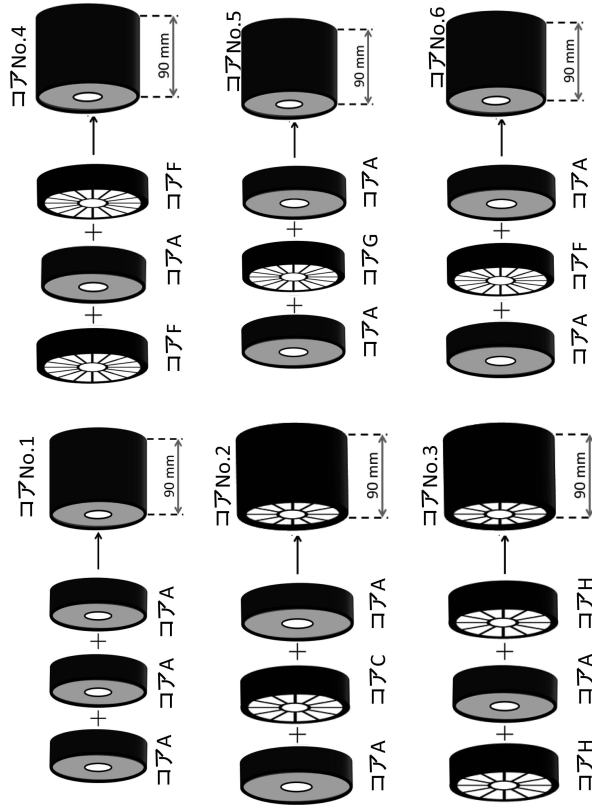
【図1】



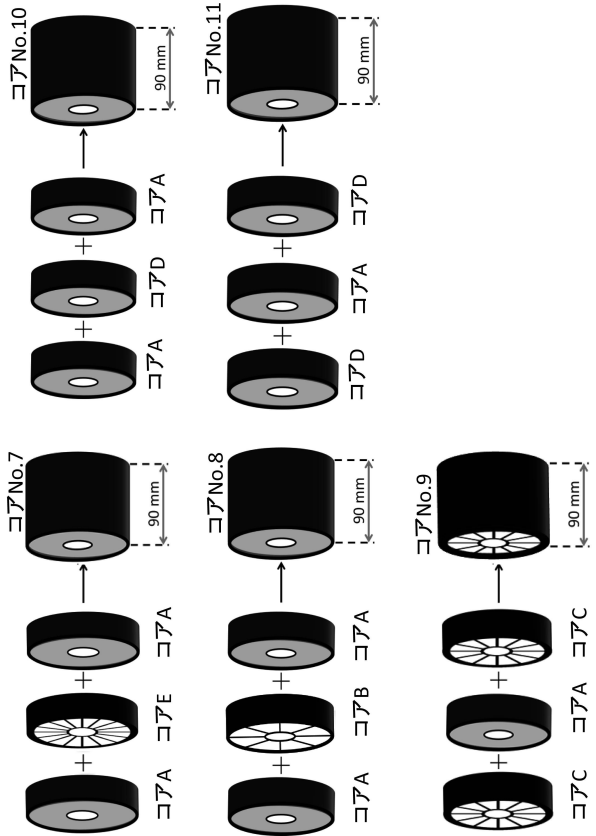
【図2】



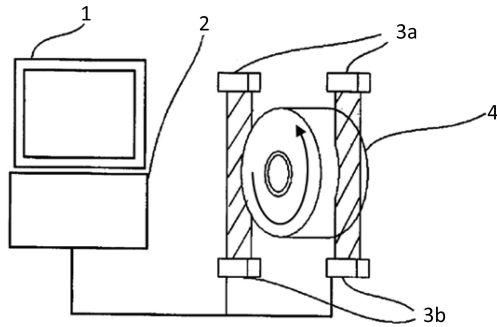
【図 3】



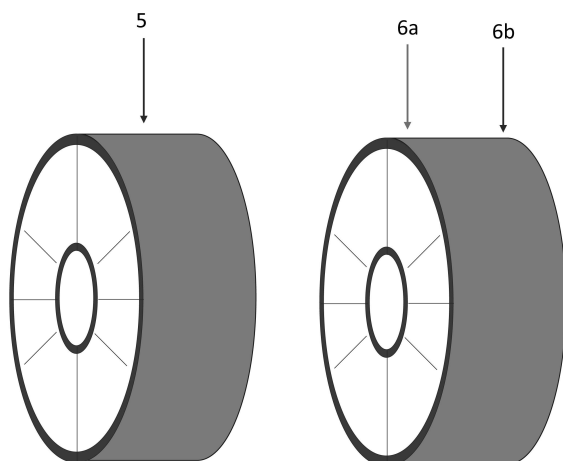
【図 4】



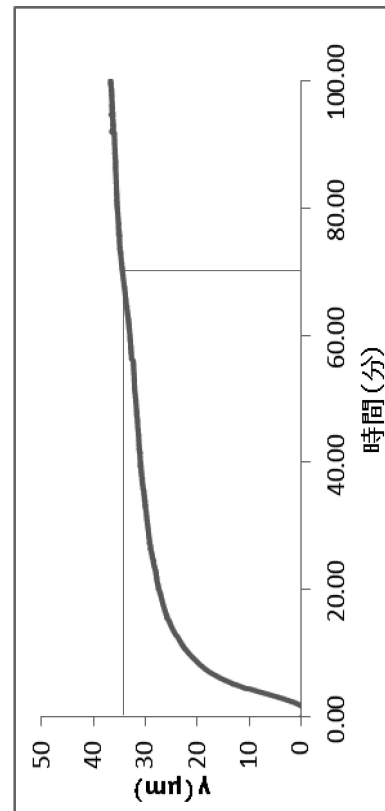
【図 5】



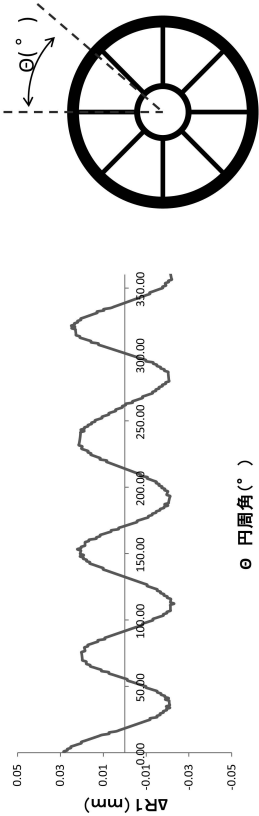
【図 6】



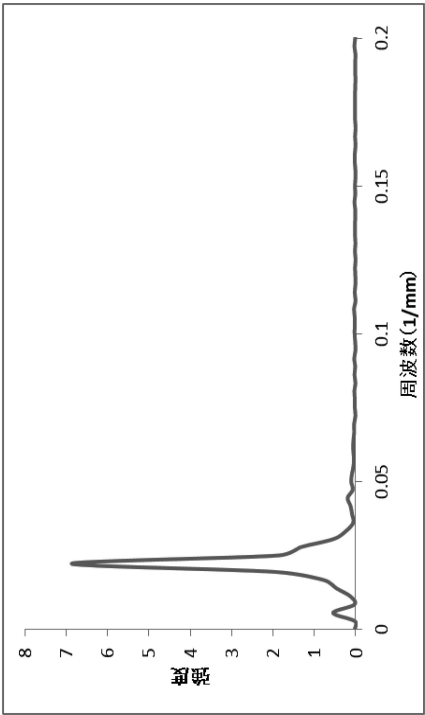
【図 7】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 張 シュン

滋賀県守山市小島町5 1 5 番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 弘實 由美子

(56)参考文献 国際公開第2013/099539(WO, A1)
国際公開第2008/013114(WO, A1)
特開2006-088255(JP, A)
国際公開第2010/073707(WO, A1)
国際公開第2013/172249(WO, A1)
国際公開第2011/024849(WO, A1)
国際公開第2014/103713(WO, A1)
特開2009-193715(JP, A)
特開2013-219053(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	9/00 - 9/42
H01M	2/14 - 2/18
B65H	23/18 - 23/198
B65H	26/00 - 26/08
B65H	75/00 - 75/32
G01B	11/00 - 11/30