

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4280371号
(P4280371)

(45) 発行日 平成21年6月17日(2009.6.17)

(24) 登録日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl. F I
CO8J 9/00 (2006.01) CO8J 9/00 CESA
HO1M 2/16 (2006.01) HO1M 2/16 P

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-251748	(73) 特許権者	000221627 東燃化学株式会社 東京都港区港南一丁目8番15号
(22) 出願日	平成11年9月6日(1999.9.6)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(65) 公開番号	特開2001-72788(P2001-72788A)	(72) 発明者	滝田 耕太郎 神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24
(43) 公開日	平成13年3月21日(2001.3.21)	(72) 発明者	船岡 英彦 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-15 02-232
審査請求日	平成18年3月15日(2006.3.15)	(72) 発明者	開米 教充 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40
		(72) 発明者	小林 茂明 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342

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その製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満のポリエチレンからなる組成物、(B) 融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン-オレフィン共重合体及び(C) ポリプロピレンからなるポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】

前記融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン-オレフィン共重合体が、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体から選ばれた少なくとも一種以上である請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項3】

引張破断強度が800kg/cm²以上である請求項1又は2記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項4】

熱収縮率が8%以下である請求項1、2又は3記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項5】

(A) 重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリエチレンか

らなる組成物、(B)融点が95～125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン-オレフィン共重合体及び(C)ポリプロピレンからなるポリオレフィン組成物10～50重量%と、溶媒50～90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、その後延伸と残存溶媒の除去を行うことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記ゲル状組成物の延伸をポリオレフィン組成物の融点+10以下の温度で行い、残存溶媒の除去を延伸後、延伸工程の間、若しくは延伸前のいずれかにおいて行う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6】

請求項1乃至4のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜を親水化したことを特徴とする親水化ポリオレフィン微多孔膜。

10

【請求項7】

請求項1乃至4のいずれか又は6に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池セパレーター。

【請求項8】

請求項1乃至4のいずれか又は6に記載のポリオレフィン微多孔膜を電池セパレーターとして用いた電池。

【請求項9】

請求項1乃至4のいずれか又は6に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルター。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜に関するものであって、より詳しくは電池用セパレーター等に使用される、過充電、加熱保持試験時の熱暴走を抑える機能を有するポリオレフィン微多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン微多孔膜は、各種の分離膜や、電池用セパレーター、電解コンデンサー用セパレーター等に使用されている。特にリチウム電池においては、有機溶媒に不溶で電解質や電極活物質に安定なセパレーターとして多用されつつある。

30

ポリオレフィン微多孔膜としては、超高分子量のポリオレフィンを用いた高強度および高弾性の微多孔膜が用いられ、例えば、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することによる微多孔膜(特開昭60-242035号公報他)、分子量分布が特定の値の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の高濃度溶液からの微多孔膜(特開平3-64334号公報)等が提案されている。

【0003】

ところで、最近のリチウムイオン電池用セパレーターとしては、高容量化、電池特性、安全性、生産性を向上させることが求められてきている。

40

すなわち、1 高容量化、電池特性の向上としては微多孔膜の透気度、保液性を向上させ、容量増加、低温レート特性やサイクル特性を良好にすること、2 安全性の向上としては電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止するために、リチウムの発火以前に溶融してその孔を目詰りさせる電流をシャットダウンさせる機能、及びシャットダウン後に温度がさらに上昇した時にセパレーター自身が溶融破断(メルトダウン)して電池の発火、爆発を抑える機能を有し、過充電や加熱保存試験時の熱暴走を抑えること、3 生産性としては電池の生産時に電極エッジや混入微粒物によるセパレーター圧迫による微少短絡を抑えるために、高強度であること等が求められている。

50

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

したがって、本発明の目的は、上記課題を満足するシャットダウン温度が低く、メルトダウン温度が高く、平均貫通孔径が小さく、高強度で熱収縮率の低いポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、上記目的を達成するため、超高分子量ポリエチレン又はその組成物にシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体、ポリプロピレンを加えることにより、透過性能及び機械的強度に優れ、シャットダウン温度が低く、メルトダウン温度が高く、かつ熱収縮率が低い微多孔膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、(A)重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満のポリエチレンからなる組成物、(B)融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体及び(C)ポリプロピレンからなるポリオレフィン微多孔膜であり、(A)重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリエチレンからなる組成物、(B)融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体及び(C)ポリプロピレンからなるポリオレフィン組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、その後延伸と残存溶媒の除去を行うことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記ゲル状組成物の延伸をポリオレフィン組成物の融点+10以下の温度で行い、残存溶媒の除去を延伸後、延伸工程の間、若しくは延伸前のいずれかにおいて行う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る。

【 0 0 0 6 】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

(イ)前記ポリオレフィン組成物が、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体、ポリプロピレンからなる前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ロ)(A)重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満のポリエチレンからなる組成物、(B)融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体及び(C)ポリプロピレンの合計を100重量%としたとき、(A)が20~90重量%、(B)が5~35重量%、(C)が5~35重量%であることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ハ)前記超高分子量ポリエチレンが重量平均分子量100万~500万である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ニ)前記融点が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体が、エチレン - オクテン-1共重合体、エチレン - プテン-1共重合体、エチレン - ヘキセン-1共重合体から選ばれた少なくとも一種以上である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ホ)前記が95~125のシングルサイト触媒を使用して製造された実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体のオレフィン共重合量が、0.1~15mol%である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ヘ)前記ポリプロピレンの重量平均分子量が30万~100万である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ト)平均貫通孔径0.01~0.05µmである前記ポリオレフィン微多孔膜。

(チ)空孔率が、30~95%である前記ポリオレフィン微多孔膜。

- (リ) 引張破断強度が 800 kg/cm^2 以上である前記ポリオレフィン微多孔膜。
 (ヌ) 透気度が 900 sec/100cc 以下である前記ポリオレフィン微多孔膜。
 (ル) バブルポイントが 10 kg/cm^2 以上である前記ポリオレフィン微多孔膜。
 (ロ) 熱収縮率が 8% 以下である前記ポリオレフィン微多孔膜。
 (ワ) シャットダウン温度が $90 \sim 140$ 、メルトダウン温度が 160 以上であり、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差が $60 \sim 80$ である前記ポリオレフィン微多孔膜。
 (カ) 前記微多孔膜が非イオン界面活性剤により親水化されたことを特徴とする前記親水化ポリオレフィン微多孔膜。
 (コ) 前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、溶剤抽出工程を延伸後に行うことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

10

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオレフィン微多孔膜を、構成成分、物性、製造法について、以下に詳細に説明する。

1. ポリオレフィン

(A) 超高分子量ポリエチレン成分

本発明のポリオレフィン微多孔膜で用いる(A)超高分子量ポリエチレン成分としては、重量平均分子量50万以上、好ましくは重量平均分子量100万～500万の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上、好ましくは重量平均分子量100万～500万の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満のポリエチレン、好ましくは重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物である。

20

超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量が50万未満では、膜強度の低下が起こるので好ましくない。一方、上限は特に限定的ではないが500万を超えるものは、微多孔膜の製造時のゲル状成形物の形成において成形性に劣る。

重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンは、組成物として用いた場合は、20重量%以上、好ましくは30重量%以上含有されているのが好ましい。超高分子量ポリエチレンの含有率が20重量%未満では、高強度の微多孔膜を得ることができない。ポリエチレン、好ましくは高密度ポリエチレンの重量平均分子量が1万未満であると、得られる微多孔膜の破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られない。

30

【0008】

なお、上記の超高分子量ポリエチレン又は超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満のポリエチレン組成物の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は300以下が好ましく、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリエチレン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が50万以上の超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量が1万以上50万未満のポリエチレンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリエチレン組成物は、上記重量平均分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリエチレンによる組成物であっても、いずれでもよい。

40

重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレン又は重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満のポリエチレンとからなる組成物の配合割合は、ポリオレフィン組成物全体の20～90重量%が好ましく、特に20～80重量%が好ましい。20重量%未満であると高強度化が困難であり、90重量%を超えるとシャットダウン、メルトダウン特性の改善効果が発現されない。

【0009】

(B) 直鎖状エチレン-オレフィン共重合体

本発明で用いる(B)直鎖状エチレン-オレフィン共重合体は、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用いた場合に低温でのシャットダウン機能を

50

付与できるポリマーである。

直鎖状エチレン - オレフィン共重合体としては、メタロセン触媒のようなシングルサイト触媒を用いて重合された直鎖状エチレン - オレフィン共重合体であり、例えば、エチレン - ブテン - 1 共重合体、エチレン - ヘキセン - 1 共重合体、エチレン - オクテン - 1 共重合体等を挙げることができる。

該エチレン - オレフィン共重合体の融点 (DSC ピーク温度) は、95 ~ 125、好ましくは 100 ~ 120 である。95 未満では高温条件での電池特性を著しく悪化させてしまい、125 を超えると好ましい温度でシャットダウン機能を発揮しなくなるため好ましくない。

該エチレン - オレフィン共重合体の - オレフィンの共重合量は、0.1 ~ 15 mol % である。0.1 mol % 未満ではシャットダウン特性が改良されず、15 mol % を超えると強度の低下が大きくなり、好ましくない。

10

該エチレン - オレフィン共重合体の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w / M_n (Q 値) は、1.5 ~ 3.0、好ましくは 1.5 ~ 2.5 であることが望ましい。この実質的に直鎖状のエチレン - オレフィン共重合体を超高分子量ポリエチレンまたはその組成物に加えることにより、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与できる。さらに、シャットダウン時の膜抵抗の温度依存性が改善され、シャットダウン温度を自由にコントロールできる。

該エチレン - オレフィン共重合体の配合割合は、ポリオレフィン組成物全体の 5 ~ 35 重量% が好ましく、特に 15 ~ 30 重量% が好ましい。5 重量% 未満であるとシャットダウン温度低下効果が少なく、35 重量% を超えると膜強度が低下するので好ましくない。

20

【0010】

(C) ポリプロピレン

本発明で用いるポリプロピレンとしては、重量平均分子量が 30 万以上、好ましくは 30 万 ~ 100 万のホモポリプロピレン又はエチレン含有量が 1.0 重量% 以下のエチレンプロピレンランダムコポリマー、エチレンプロピレンブロックコポリマー等を用いることができる。重量平均分子量が 30 万未満では、得られるポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になり、エチレン含有量が 1.0 重量% を超えるとポリオレフィンの結晶性が低くなり、ポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になる。

30

【0011】

ポリプロピレンを超高分子量ポリエチレンまたはその組成物に加えることにより、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した場合は、メルトダウン温度が高くなり、安全性の高い電池が得られる。さらに、本発明で用いるポリプロピレンは、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレーターとして用いると、微多孔膜の表面に微視的凹凸を生じさせ、電解液の保持性の向上が図られるという効果がある。

本発明で用いるポリプロピレンの量は、ポリオレフィン全体の 5 ~ 35 重量%、好ましくは、15 ~ 30 重量% である。5 重量% 未満では、メルトダウン温度の上昇効果はみられず、35 重量% を超えるとポリオレフィン微多孔膜の強度が著しく低下し、さらに多くなるとシート成形時にポリエチレンとポリプロピレンが相分離してしまい、成形が困難になる。

40

【0012】

(D) 他の成分

さらに、上述したようなポリオレフィン組成物には、必要に応じて、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチプロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0013】

50

2. ポリオレフィン微多孔膜

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有している。

(1) 平均貫通孔径

本発明のポリオレフィン微多孔膜の平均貫通孔径は、好ましくは $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である。平均貫通孔径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、透過性が低下しすぎるし、 $0.05 \mu\text{m}$ を超えると電池セパレータとして用いた場合に、デンドライト成長による短絡が起こりやすくなり、電圧降下等の不良を起こしやすくなる。

【0014】

(2) 空孔率

本発明のポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、 $30 \sim 95\%$ 、好ましくは $40 \sim 80\%$ である。空孔率が 30% 未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン導電性が悪く、特に低温での電池容量、サイクル特性といった電池特性が悪くなる。一方、 95% を超えると、膜の強度自身が低くなりすぎとなり、それぞれ好ましくない。

10

【0015】

(3) 透気度

本発明のポリオレフィン微多孔膜の透気度は、 $900 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下が好ましく、より好ましくは $50 \sim 700 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ である。透気度を $900 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下にすることにより、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン透過能力が向上するので、低温レート特性、高容量を達成できる。

20

【0016】

(4) 突刺強度

本発明のポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は、 $400 \text{ g} / 25 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $450 \text{ g} / 25 \mu\text{m}$ 以上である。突刺強度が $400 \text{ g} / 25 \mu\text{m}$ 未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、微少短絡による不良が起こりやすい。

【0017】

(5) 引張破断強度

本発明のポリオレフィン微多孔膜の引張破断強度は、MD、TD方向共に $800 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。引張破断強度が $800 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上であることにより、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、破膜の心配がなくなり好ましい。

30

【0018】

(6) バブルポイント

本発明のポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントは、 $10 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上、好ましくは $15 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上、最も好ましくは $150 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上である。バブルポイントが $10 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、孔が大きくなりすぎてデンドライト成長によって電圧降下や自己放電等の不良が発生するので好ましくない。

【0019】

40

(7) 熱収縮率

本発明のポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率は、 8% 以下、好ましくは 5% 以下である。熱収縮率が 8% を超えると、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、電池異常昇温時に電極が露出してしまう現象が起こりやすく好ましくない。

【0020】

(8) シャットダウン温度及びメルトダウン温度

本発明のポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度は、 $90 \sim 140$ 、好ましくは $90 \sim 130$ である。シャットダウン温度が 90 未満では、熱的安定性が低くなりすぎ、 140 を超えると、セパレーターとして使用した場合に外部短絡などで大きな電流が流れた時に電池の温度上昇を抑えることができないので好ましくない。

50

また、メルトダウン温度は、160 以上、好ましくは170 以上である。メルトダウン温度が160 未満では、電池熱暴走時に電極が直接接触するため好ましくない。さらに、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差が60～80 であることが好ましい。

【0021】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記の物性を有しているため、シャットダウン温度が低く、メルトダウン温度が高いセパレーターとして、安全性の高い微多孔膜である。また、強度に優れた生産性の高いセパレーターとして使用でき、バブルポイントの値が高いにもかかわらず、空孔率が高く、高い透過性を有している点に特徴があり、電池用セパレーター、液体フィルター等として好適に用いることができる。

10

【0022】

3. ポリオレフィン微多孔膜の製造

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記ポリオレフィン組成物に有機液状体または固体を混合し、熔融混練後押出成形し、抽出、延伸を施すことにより得られる。また、樹脂成分および有機液状体または固体の混合物に無機微粉体を添加しても何等差し支えない。本発明のポリオレフィン微多孔膜を得る好ましい方法としては、ポリオレフィン組成物にポリオレフィンの良溶媒を供給しポリオレフィン組成物の溶液を調製して、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を形成して、このゲル状組成物を延伸と残存溶媒の除去を行うことによりポリオレフィン微多孔膜を製造する。

【0023】

本発明において、原料となるポリオレフィン組成物の溶液は、上述のポリオレフィン組成物を、溶媒に加熱溶解することにより調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。

20

加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が完全に溶解する温度で攪拌または押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。その温度は、押出機中で溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば140～250 の範囲が好ましい。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解する

30

【0024】

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン組成物を供給し、熔融する。熔融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+20～100 が好ましい。ここで、融点とは、JIS K7121に基づき、DSCにより測定した値である(以下同じ)。例えば、ポリエチレンの場合は160～230、特に170～200 であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270、特に190～250 であるのが好ましい。したがって、本発明に用いられるポリオレフィン組成物はポリプロピレンが必須成分であるので、190～270、特に190～250 であるのが好ましい。次に、この熔融状態のポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

40

【0025】

ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～40重量%であり、溶媒が90～50重量%、好ましくは90～60重量%である。ポリオレフィン組成物が10重量%未満では(溶媒が90重量%を超えると)、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウエルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が50重量%を超えると(溶媒が50重量%未満では)、厚み方向の収縮が大きくなり、成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。なお、加熱溶解にあたって

50

はポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0026】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイス等から最終製品の膜厚が5～100 μ mになるように押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイスなども用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形温度は140～250である。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分ないし10m/分である。

【0027】

このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状組成物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50 /分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと、得られるゲル状組成物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、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、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状組成物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他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に接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に好ましくは1～10、より好ましくは1～5の引き取り比で引取ってもよい。引き取り比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0028】

次に、このゲル状成形物を、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。延伸温度はポリオレフィン組成物の融点+10 以下である。また延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、二軸延伸では面倍率で9倍以上が好ましく、より好ましくは16～400倍である。面倍率が9倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

【0029】

次に、延伸された成形物を溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去してポリオレフィン微多孔膜を得るが、残存溶媒の除去は、上記延伸工程の前、上記延伸工程の間、上記延伸工程の後のいずれであってもよいが、延伸工程の後に行うのが好ましい。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0030】

上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、さらに熱固定することが望ましい。

【0031】

熱固定は、必要に応じて、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で行う。熱固定温度は、前記ポリオレフィン組成物の結晶融点+30 以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有する組成物では、100～140 で、より好ましくは110～130 である。結晶融点+30 を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるので形状の保持が困難となる。熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1秒以上100時間以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、透気度はあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

【0032】

4. ポリオレフィン微多孔膜の親水化処理

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じて、さらに界面活性剤処理によって親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

ポリオレフィン微多孔膜の処理に用いる界面活性剤としては、ポリエーテル型非イオン性界面活性剤、スルホン型イオン性界面活性剤等を使用することが、ポリオレフィン微多孔膜のESCR（環境ストレスクラック）での強度劣化等の点からポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル等のポリエーテル型非イオン性界面活性剤が好ましい。特に、重量平均分子量が1500～50000、分子量分布Mw/Mnが10以下、融点が30以上のポリエーテル型非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0033】

界面活性剤は、溶媒に溶解させた溶液として用いるのが好ましい。溶媒としては、界面活性剤を溶解させるものであれば種類を問わないが、水、炭素数1～10のアルコールから少なくとも一つ以上選ばれた溶剤が好ましく、特にメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、水とメチルアルコールの混合溶媒、水とエチルアルコールの混合溶媒が好ましい。上記の界面活性剤溶液の溶媒に対する濃度は、0.01～5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。界面活性剤の濃度が0.01重量%未満では、親液性が不足しており電池・キャパシターのセパレータとして用いた場合は電解液の液枯れが起き長期の容量劣化が起き、水処理のフィルターとして用いる場合は長期浸透性不足でハンドリングが困難となる。また、5重量%を超えると、ポリオレフィン膜の微細孔を処理剤が閉塞するため電池・キャパシターのセパレータとして用いた場合はイオンの移動を妨げ、水処理のフィルターとして用いる場合は透気性、液体移動性が妨げられるため好ましくない。

【0034】

ポリオレフィン微多孔膜に、界面活性剤を溶解させた溶液をロールコーター、スプレー、グラビアコート、ディッピング、ドクターブレード等により処理を行う。なお、親液化処理温度及び時間には、特に制約はないが、5～60、0.1～300秒であることが好ましい。該親液化処理によって、ポリオレフィン微多孔膜の細孔内及び膜表面に0.2～10重量%、好ましくは0.5～2.5重量%の界面活性剤が付着被覆される。

上記で得られた界面活性剤溶液が付着したポリオレフィン微多孔膜から、溶媒を除去し、乾燥処理又は熱処理して本発明の親液化微多孔膜を得る。乾燥処理は、熱ロール乾燥法、熱風乾燥法、吸引乾燥法、ドライルーム乾燥法またはその組合せの方法を用いることができる。乾燥温度は、40～130、乾燥時間は、0.5～300秒間で行う方法が好ましい。

【0035】

【実施例】

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定した。

(2) 透気度：JIS P 8117に準拠して測定した。

(3) 平均貫通孔径：コールターポロメーター（コールター社製）により測定した。

(4) 空孔率：重量法により測定した。

(5) 突刺強度：25μm厚の微多孔膜を直径1mm（0.5mmR）の針を2mm/secで突き刺し、破断したときの荷重を測定した。

(6) 引張破断強度：幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D 822に準拠して測定した。

10

20

30

40

50

(7) バブルポイント：ASTM E - 128 - 61 に準拠してエタノール中にて測定した。なお、測定限界値を超えている場合には、「なし」とし、 150 kg/cm^2 以上を意味する。

(8) 熱収縮率：膜を 105°C の雰囲気下に 8 時間放置し、MD 方向および TD 方向のそれぞれの長さの変化から求めた。

(9) シャットダウン温度：所定温度に加熱することによって、透気度が 10万 sec/100 cc 以上となる温度として測定。

(10) メルトダウン温度：所定温度に加熱することによって、膜が溶けて破膜する温度として測定。

【0036】

10

実施例 1

重量平均分子量が 200 万の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 30 重量%、重量平均分子量が 35 万の高密度ポリエチレン (HDPE) 40 重量%、メタロセン触媒で製造したエチレン - オクテン共重合体 (Affinity POPPL1880、融点 100°C 、オクテン含有量 $12.0 \text{ mol}\%$) 10 重量% 及び重量平均分子量が 53 万のポリプロピレン 20 重量% からなる組成物 100 重量部に酸化防止剤 0.375 重量部を加えたポリオレフィン組成物 (融点 165°C) を得た。このポリオレフィン組成物 30 重量部を二軸押出機 (58 mm 、 $L/D = 42$ 、強混練タイプ) に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 70 重量部を供給し、 200 rpm で溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

20

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190°C で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 116°C で 5×5 倍に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および 120°C で熱セットを行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評価の結果を表 2 に示す。

【0037】

実施例 2

実施例 1 において、融点 100°C のメタロセン触媒で製造したエチレン - オクテン共重合体の代わりに融点 108°C のメタロセン触媒で製造したエチレン - オクテン共重合体 (Affinity POP FM1570、オクテン含有量 $7.5 \text{ mol}\%$) を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評価の結果を表 2 に示す。なお、組成物の融点は、 165°C であった。

30

【0038】

実施例 3

重量平均分子量が 200 万の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 50 重量%、重量平均分子量が 35 万の高密度ポリエチレン (HDPE) 30 重量%、メタロセン触媒で製造したエチレン - オクテン共重合体 (Affinity POPPL1880、融点 100°C 、オクテン含有量 $12.0 \text{ mol}\%$) 15 重量% 及び重量平均分子量が 53 万のポリプロピレン 20 重量% からなる組成物 100 重量部に酸化防止剤 0.375 重量部を加えたポリオレフィン組成物 (融点 165°C) を得た。このポリオレフィン組成物 20 重量部を二軸押出機 (58 mm 、 $L/D = 42$ 、強混練タイプ) に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 80 重量部を供給し、 200 rpm で溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

40

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190°C で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 115°C で 5×5 倍に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および 120°C で熱セットを行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評

50

価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 4

実施例 3 において、融点 1 0 0 のメタロセン触媒で製造したエチレン - オクテン共重合体の代わりに融点 1 0 8 のメタロセン触媒で製造したエチレン - オクテン共重合体 (A f f n i t y P O P F M 1 5 7 0、オクテン含有量 7 . 5 m o l %) を用いる以外は、実施例 3 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評価の結果を表 2 に示す。なお、組成物の融点は、1 6 5 であった。

【 0 0 4 0 】

比較例 1

重量平均分子量が 2 0 0 万の超高分子量ポリエチレン (U H M W P E) 2 0 重量 %、重量平均分子量が 3 5 万高密度ポリエチレン (H D P E) 8 0 重量からなる組成物 1 0 0 重量部に酸化防止剤 0 . 3 7 5 重量部を加えたポリオレフィン組成物 (融点 1 6 5) を得た。このポリオレフィン組成物 3 0 重量部を二軸押出機 (5 8 m m 、 L / D = 4 2、強混練タイプ) に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 7 0 重量部を供給し、 2 0 0 r p m で溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 1 9 0 で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 1 1 5 で 5 × 5 倍に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および 1 2 2 で熱セットを行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

比較例 2

重量平均分子量が 2 0 0 万の超高分子量ポリエチレン (U H M W P E) 2 0 重量 %、重量平均分子量が 3 5 万高密度ポリエチレン (H D P E) 6 0 重量及び重量平均分子量 5 3 万のポリプロピレン (P P) 2 0 重量 % からなる組成物 1 0 0 重量部に酸化防止剤 0 . 3 7 5 重量部を加えたポリオレフィン組成物 (融点 1 6 5) を得た。このポリオレフィン組成物 3 0 重量部を二軸押出機 (5 8 m m 、 L / D = 4 2、強混練タイプ) に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 7 0 重量部を供給し、 2 0 0 r p m で溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 1 9 0 で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 1 1 5 で 5 × 5 倍に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および 1 2 2 で熱セットを行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

10

20

30

40

		実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
UHMWPE	分子量(Mw)	200万	200万	200万	200万	200万	200万
	含有量(wt%)	30	30	50	50	20	20
HDPE	分子量(Mw)	35万	35万	35万	35万	35万	35万
	含有量(wt%)	40	40	30	30	80	60
ポリオレフィン 組成物	融点(°C)	100	108	100	108	-	-
	含有量(wt%)	10	10	15	15	-	-
PP	分子量(Mw)	53万	53万	53万	53万	-	53万
	含有量(wt%)	20	20	20	20	-	20
溶液濃度		30	30	20	20	30	30
延伸条件	温度	116	116	115	115	115	115
	倍率	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
熱セット温度		120	120	120	120	122	120

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
膜厚	25	25	25	25	25	25
透気度	685	665	590	545	650	690
平均貫通孔径	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
空孔率	42.5	42	41	40.5	40	42
突刺強度	500	512	480	460	550	470
引張破断強度	1135	1050	995	955	1350	1250
引張破断強度	925	990	890	860	1200	1050
バブルポイント	なし	なし	なし	なし	なし	なし
熱収縮率	4.6	4.9	4	3.5	7	4.2
シャットダウン温度	3.9	4	3.5	2.7	6	4
メルトダウン温度	105	110	105	110	135	135
メルトダウン温度	175	175	175	175	165	175

微 多 孔 膜 の 物 性

【 0 0 4 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、高強度、かつ小さい平均貫通孔径を有し、シャットダウン温度が低く、メルトダウン温度が高いポリオレフィン微多孔膜であるので、電池用セパレーターとして用いた場合、電池特性、安全性、生産性を向上させることができ、特に過充電、加熱保持試験時の熱暴走を防止または低減する機能を有する。また、高い膜強度を合わせ持つため、電極充填密度を挙げても短絡することが少なく、充放電時の圧縮による短絡も発生し難いため、リチウム電池用セパレーターとして用いる場合は安全性の点でおおいに信頼できる、さらにフィルターとしても好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 公一
埼玉県朝霞市三原 3 - 2 9 - 1 0 - 4 0 4

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 6 9 2 8 9 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 5 8 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08J 9/00,9/26