

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4711965号
(P4711965)

(45) 発行日 平成23年6月29日 (2011. 6. 29)

(24) 登録日 平成23年4月1日 (2011. 4. 1)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/32 (2006. 01)	B 3 2 B 27/32 E
B 3 2 B 5/32 (2006. 01)	B 3 2 B 5/32
H O 1 M 2/16 (2006. 01)	H O 1 M 2/16 P
H O 1 M 8/02 (2006. 01)	H O 1 M 2/16 L
H O 1 G 9/02 (2006. 01)	H O 1 M 2/16 M

請求項の数 12 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-539252 (P2006-539252)	(73) 特許権者	309002329
(86) (22) 出願日	平成17年9月29日 (2005. 9. 29)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/018013		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02006/038532	(74) 代理人	100108693
(87) 国際公開日	平成18年4月13日 (2006. 4. 13)		弁理士 鳴井 義夫
審査請求日	平成20年6月3日 (2008. 6. 3)	(74) 代理人	100103436
(31) 優先権主張番号	特願2004-290122 (P2004-290122)		弁理士 武井 英夫
(32) 優先日	平成16年10月1日 (2004. 10. 1)	(74) 代理人	100151965
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 松井 佳章
		(72) 発明者	大橋 正寛
			滋賀県守山市岡町115-10
		(72) 発明者	十河 博
			滋賀県守山市横江町200-9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二層以上の積層フィルムを含むポリオレフィン微多孔膜であって、
少なくとも片側の表面層は厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ無機粒子5質量%以上60質量%以下を含み、少なくとも他の一層は 50質量%以上のポリエチレン を含み、

透気度が $50 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 以上 $1000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 以下、突刺強度が $3.0 \text{ N} / 20 \mu\text{m}$ 以上である、ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 2】

三層以上の積層フィルムを含む、請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜。

10

【請求項 3】

少なくとも片側の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である表面層が、無機粒子含有率5質量%以上60質量%以下、かつポリプロピレン含有率5質量%以上95質量%以下である、請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 4】

少なくとも片側の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である表面層が、無機粒子含有率5質量%以上60質量%以下、ポリプロピレン含有率5質量%以上90質量%以下、かつポリエチレン含有率5質量%以上90質量%以下である、請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 5】

20

少なくとも片側の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である表面層が、無機粒子含有率 5 質量% 以上 60 質量% 以下、ポリプロピレン含有率 20 質量% 以上 90 質量% 以下、かつポリエチレン含有率 5 質量% 以上であり、少なくとも他の一層が、ポリエチレンを 50 質量% 以上含み、無機粒子を含まない、請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 6】

全体の膜厚が $2 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 7】

全体の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 8】

MD 方向と TD 方向の破断強度の比が 0.1 以上 8.0 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 9】

無機粒子がケイ素、アルミニウム、及びチタンのいずれか一つの酸化物あるいは窒化物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 10】

ポリオレフィン樹脂、無機粒子、可塑剤を式 (1) の関係を満たす範囲で混練する工程を経て得られる、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

$$0.6 \leq \frac{\text{可塑剤重量}}{(\text{可塑剤吸油量} \times \text{無機粒子重量} \times \text{可塑剤密度}) \times 100} \leq 1.2 \quad (1)$$

【請求項 11】

共押出法により積層されたシートを形成し、二軸延伸を施し、可塑剤を抽出して得られる、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたリチウムイオン電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜、特にリチウムイオン電池用セパレータ、精密濾過膜、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料に好適なポリオレフィン微多孔膜に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料などに使用されており、特にリチウムイオン電池用セパレータとして使用されている。近年、リチウムイオン電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどの小型電子機器に用いられ、さらには電気自動車、小型バイクなどへの応用も図られている。

【0003】

リチウムイオン電池用セパレータにはポリエチレン微多孔膜が使用されている。その理由はポリエチレン微多孔膜が透過性に優れているとともに、電池の安全性確保のために、130 から 150 でポリマーを溶融させて連通孔を閉塞し、電流をシャットダウンする機能を有するからである。シャットダウンとは、微多孔膜の孔が溶融した樹脂によって閉塞され、膜の電気抵抗が増大することにより、リチウムイオンの流れを遮断する現象である。微多孔膜を電池セパレータとして使用する場合、安全性確保の観点においてはシャットダウン温度ができるだけ低いことが望ましい。さらにセパレータの機能として、孔閉塞後もフィルム形状を維持し、電極間の絶縁性を保持する必要もある。つまり、セパレータのシャットダウン後、さらに電池の温度が上がると、セパレータの流動化が始まり、電

10

20

30

40

50

気抵抗が低下し、電流が復帰する。この温度をショート温度とよぶ。そのためショート温度が高いことが望ましい。

【0004】

小型電子機器の高機能化に伴い、リチウムイオン電池の単位体積あたりの高容量化が要求されている。それに伴い、高温でより高い安全性も必要となってくる。例えば電池の異常発熱を想定した高温時にもさらなる安全性を保ち、同時に高温での特性も維持することが求められている。高容量化を達成するためには、いかにセパレータを薄膜化して電極を詰め込むかが解決策である。電極を詰め込むと電池内が密に充填された状態となるため、電解液の含浸性の悪さが問題となる。また電池部材を捲回するときにはセパレータにより強度な機械的負荷がかかるので、セパレータが薄膜化されたときでも、高い機械強度が必要となる。さらに電極が密に充填された状態で電池の出力特性も向上させる必要があるため、セパレータの高い透過性も必要となってくる。そのため上述の機能を併せ持ち、かつセパレータの電解液の含浸性、機械強度、透過性、および電池に用いたときの高温保存特性を兼ね備えたセパレータの開発が課題となっていた。

10

【0005】

特許文献1には、二種以上の積層シート製品において、セパレータとして高い耐熱温度を発現することを目的に、第二種層に充填材を高い含有率で含有させることを特徴とする技術を開示している。しかし、この文献に記載されている技術では、薄膜化が困難であり、電池の単位体積あたりの高容量化を達成することが難しい。また特許文献1の実施例では二枚の40メッシュの金網を通して押出して大きな凝集物を除去している。この方法ではメッシュを通り抜ける凝集物が存在するため、通り抜けた凝集物が存在する個所は、機械強度が弱く、ピンホールが発生しやすい。また、凝集物を取り除いているために、局所的に組成の不均一が生じやすい問題がある。そのため、膜の均一性向上が課題となる。

20

【0006】

特許文献2には、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体とで構成される無機質含有多孔膜の層と、ポリオレフィン系樹脂100質量%とで構成される有機質多孔膜の層を交互に積層されたセパレータが開示されている。この文献では、含浸性およびシャットダウン特性と耐熱性を達成している。しかし、無機質含有膜は10~20 μm であり、また有機質多孔膜は無機質含有多孔膜をアルカリ溶液等で抽出除去して得られる。そのため、これ以上の薄膜化は困難であり、電池の単位体積あたりの高容量化を達成することが難しい。また有機質多孔膜は気孔率の高い膜しか作製できないので、膜強度は低くなる傾向になる。さらに特許文献2の実施例では、無機質含有多孔膜と有機質多孔膜を重ね合わせてセパレータを作製しているため、セパレータの層間が密着しておらず、電池を作製する際にセパレータがずれるという問題点がある。

30

【0007】

【特許文献1】特許第2108985号公報

【特許文献2】特開2001-266828号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

本発明の目的は、透過性、電解液の含浸性に優れ、より薄い薄膜化が可能であり、薄膜化したときにも機械強度が高く、電池に用いる際の高温保存特性にも優れた、リチウムイオン電池用セパレータ、精密濾過膜、セパレータ、燃料電池用材料に好適なポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、二層以上の積層フィルムの表面層の組成と膜構成、無機粒子の分散方法を検討し、上記課題を解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

50

(1) 二層以上の積層フィルムを含むポリオレフィン微多孔膜であって、

少なくとも片側の表面層は厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ無機粒子 5 質量%以上 60 質量%以下を含み、少なくとも他の一層は 50 質量%以上 のポリエチレンを含み、

透気度が 50 秒 / 100 cc 以上 1000 秒 / 100 cc 以下、突刺強度が $3.0 \text{ N} / 20 \mu\text{m}$ 以上である、ポリオレフィン微多孔膜。

(2) 三層以上の積層フィルムを含む、(1) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(3) 少なくとも片側の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である表面層が、無機粒子含有率 5 質量%以上 60 質量%以下、かつポリプロピレン含有率 5 質量%以上 95 質量%以下である、(1) 又は (2) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(4) 少なくとも片側の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である表面層が、無機粒子含有率 5 質量%以上 60 質量%以下、ポリプロピレン含有率 5 質量%以上 90 質量%以下、かつポリエチレン含有率 5 質量%以上 90 質量%以下である、(1) 又は (2) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(5) 少なくとも片側の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である表面層が、無機粒子含有率 5 質量%以上 60 質量%以下、ポリプロピレン含有率 20 質量%以上 90 質量%以下、かつポリエチレン含有率 5 質量%以上であり、少なくとも他の一層が、ポリエチレンを 50 質量%以上 含み、無機粒子を含まない、(1) 又は (2) に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(6) 全体の膜厚が $2 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、(1) ~ (5) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(7) 全体の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である、(1) ~ (5) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(8) MD 方向と TD 方向の破断強度の比が 0.1 以上 8.0 以下である、(1) ~ (7) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(9) 無機粒子がケイ素、アルミニウム、及びチタンのいずれか一つの酸化物あるいは窒化物である、(1) ~ (8) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(10) ポリオレフィン樹脂、無機粒子、可塑剤を式 (1) の関係を満たす範囲で混練する工程を経て得られる、(1) ~ (9) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜。

$$0.6 \leq \frac{\text{可塑剤重量}}{(\text{可塑剤吸油量} \times \text{無機粒子重量} \times \text{可塑剤密度})} \times 100 \leq 1.2 \quad (1)$$

(11) 共押出法により積層されたシートを形成し、二軸延伸を施し、可塑剤を抽出して得られる、(1) ~ (10) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜。

(12) (1) ~ (11) のいずれか 1 つ に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたリチウムイオン電池用セパレータ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明のポリオレフィン微多孔膜、およびその製造方法を説明する。

本発明は二層以上の積層フィルムを含むポリオレフィン微多孔膜であり、好ましくは三層である。生産性の観点から、表面層の二層が同一の組成で、中間層が異なる組成の二種三層構造がより好ましい。

【0011】

表面層は、電解液の含浸性、電池に用いたときの高温保存特性のために無機粒子を含有し、また透過性、機械強度を両立するために、膜厚を薄くする必要がある。また中間層は、透過性、シャットダウン特性を付与するためにポリエチレンを含有する必要がある。

表面層において、無機粒子の含有率は 5 質量%以上 60 質量%以下が好ましく、より好ましくは 10 質量%以上 50 質量%以下、さらに好ましくは 20 質量%以上 40 質量%以下である。無機粒子の含有率は、電解液の含浸性、電池の高温保存特性の観点から 5 質量%以上が好ましく、機械強度および膜成形の観点から 60 質量%以下が好ましい。

【0012】

このとき使用する無機粒子としては、ケイ素、アルミニウム、及びチタンのいずれか一つの酸化物あるいは窒化物が好ましく、例えばシリカ、アルミナが好適である。より好ましくは、ポリオレフィンの可塑剤への分散性の観点から表面を疎水処理した無機粒子である。また、本発明に使用する無機粒子は、使用する可塑剤に対する吸油量が150ml / 100g以上が好ましく、より好ましくは150ml / 100g以上1000ml / 100g以下である。さらに好ましくは150ml / 100g以上500ml / 100g以下である。吸油量が150ml / 100g以上の場合、無機粒子を熔融混練、押出しシート化すると、シート中に凝集物が生じにくく高倍率の延伸が可能であり、高強度かつ薄膜を達し得る。また1000ml / 100g以下の場合、無機粒子の嵩密度が大きいために生産時における扱いが容易であることに加え、凝集物が生じにくい。

10

【0013】

本発明のポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いる電池の高温保存特性および高耐熱特性をさらに向上させるために、表面層には5質量%以上95質量%以下のポリプロピレンを含有することが好ましい。より好ましくは5質量%以上90質量%以下、さらに好ましくは20質量%以上90質量%以下、最も好ましくは30質量%以上80質量%以下である。

また、表面層にはポリプロピレン以外にポリエチレンなどのポリオレフィン類を使用することもできる。この際、ポリオレフィン類は単独でもポリプロピレンと混合して使用しても良い。セパレータを20μm以下と薄膜化する観点から、シャットダウン機能を有する層を厚くすることが好ましく、全層がシャットダウン機能を有することが最も好ましい。そのため表面層にはポリエチレンを含有することが好ましい。この場合、表面層と中間層のシャットダウン温度の差を10℃未満にすることが好ましく、表面層には5質量%以上90質量%以下のポリエチレンを含有することが好ましい。

20

【0014】

このとき使用するポリプロピレンとしては、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー等が挙げられ、一種類または二種類以上を混合して使用することができる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラ-ナッタ系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。また立体規則性にも特に制限はなく、アイソタクチックやシンジオタクチックやアタクチックを使用することができる。

30

このとき使用するポリエチレンとしては、高密度、中密度または低密度ポリエチレンが挙げられ、一種類あるいは二種類以上を混合して使用できる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラ-ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。機械強度の観点から、高密度ポリエチレンが好ましい。また機械強度と高透過性を両立させる観点から、ポリエチレンの粘度平均分子量は10万以上1200万以下が好ましく、より好ましくは20万以上300万以下、さらに好ましくは20万以上200万以下、最も好ましくは20万以上100万以下である。

【0015】

本発明における少なくとも片側の表面層の厚さは0.2μm以上5μm以下である。好ましくは0.5μm以上3μm以下である。電解液の含浸性、膜の均一性の点から0.2μm以上であり、透過性、機械強度の点から5μm以下である。

40

本発明における他の一層とは、厚さが0.2μm以上5μm以下である表面層以外の層をいう。例えばポリオレフィン微多孔膜が三層の場合は中間層、または中間層と厚さが0.2μm以上5μm以下である表面層とは異なる表面層となる。他の一層はポリエチレンを必須成分として含む。他の一層におけるポリエチレンの割合は、透過性、シャットダウン温度の観点から、好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、最も好ましくは80質量%である。必要に応じて、他の一層にはシャットダウン特性、機械強度を損なわない範囲で、無機粒子が含まれていてもよい。

【0016】

さらに本発明の効果を損なわない範囲で、ポリオレフィン組成物には酸化防止剤、核剤

50

などの添加剤を適量添加してもよい。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、例えばポリオレフィン樹脂と無機粒子、可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と可塑剤を溶融混練し、押出成形、延伸、可塑剤抽出、熱処理の工程によって製造される。

【0017】

本発明においてポリオレフィン樹脂と無機粒子と可塑剤を溶融混練する方法は、あらかじめポリオレフィン樹脂と無機粒子と可塑剤をヘンシェルミキサー等で所定の割合で事前混練する工程を経て、該混練物を押出機に投入し、加熱溶融させながら任意の比率で可塑剤を導入し、さらに混練することが挙げられる。具体的には、ポリオレフィン樹脂と無機粒子と以下の範囲で指定される添加量の可塑剤とをヘンシェルミキサー等で事前混練したものを二軸押出機に投入し、所定可塑剤添加量の残り分をサイドフィードすることができる。このような方法によって、無機粒子の分散性がより良好なシートを得ることができ、無機粒子を含む層が高倍率の延伸で破膜することなく実施することができる。

10

【0018】

具体的にはポリオレフィン樹脂と無機粒子と可塑剤を式(1)の範囲の量で事前混練する。

$$0.6 \leq \frac{\text{可塑剤重量}}{(\text{可塑剤吸油量} \times \text{無機粒子重量} \times \text{可塑剤密度})} \times 100 \leq 1.2 \quad (1)$$

0.6以上の場合、無機粒子が適度に可塑剤を保持しポリオレフィン樹脂との嵩密度の差が小さくなるために均一に分散する。1.2以下の場合、大量の可塑剤中に無機粒子を混練することによる無機粒子の凝集を防ぐことができる。さらに好ましい条件は0.7以上1.0以下である。最終的に添加する混練物の割合が上記の範囲内であれば、押出機等を用いてポリオレフィン樹脂、無機粒子、可塑剤を一度に混練しても、無機粒子の分散性の良好なシートを得ることができる。

20

溶融混練には、一軸押出機や二軸押出機などを用いる方法が挙げられる。溶融混練の温度は160℃以上300℃以下が好ましい。

【0019】

可塑剤は、ポリオレフィンと混合した際に、その融点以上において相溶することのできる有機化合物が望ましい。このような可塑剤として、例えば流動パラフィンやパラフィンワックスなどの炭化水素類、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸エステル類、その他、セバシン酸エステル類、ステアリン酸エステル類、アジピン酸エステル類、リン酸エステル類が挙げられる。これらの可塑剤を単独で使用しても、2種以上混合して使用してもかまわない。可塑剤の溶融混練される全混合物中に占める割合は、20質量%以上80質量%以下が好ましい。

30

【0020】

押出成形は、スリットダイやTダイなどのシートダイから押出しキャストロールなどで冷却する方法や、インフレーション法により行い、これによりゲルシートを得ることができる。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、それぞれの押出機から各層を構成するゲルシートを一体化させて一つのダイで共押出する方法、各層を構成するゲルシートを重ね合わせて熱融着する方法のいずれでも作製できる。共押出法の方が、高い層間接着強度を得やすく、層間に連通孔を形成しやすいために高透過性を維持しやすく、生産性にも優れているためにより好ましい。

40

延伸としては、高機械強度、縦横の物性バランスに優れるので、二軸延伸が好ましい。好ましくは同時二軸延伸、逐次二軸延伸である。延伸温度は、好ましくは100℃以上から135℃以下である。延伸倍率は、膜強度の観点で好ましくは面積倍率で3倍以上から200倍以下である。

【0021】

可塑剤の抽出は膜を抽出溶媒に浸漬することにより行い、その後膜を十分乾燥させる。抽出溶媒は、ポリオレフィン、無機粒子に対して貧溶媒であり、かつ可塑剤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ことが望ましい。このような抽出溶

50

媒として、例えば塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタンなどの塩素系溶剤、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロエーテル、環状ヒドロフルオロカーボン、ペルオロカーボン、ペルフルオロエーテルなどのハロゲン系有機溶剤、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類が挙げられる。またこれらの抽出溶媒を二種類以上使用してもよい。この中では特に塩化メチレンが好ましい。

【0022】

また可塑剤の抽出後には、膜厚、透気度などの膜物性の調整のため必要に応じて延伸を加えてもよい。該抽出後の延伸は一軸延伸、同時二軸延伸、逐次二軸延伸が挙げられ、好ましくは同時二軸延伸、逐次二軸延伸である。延伸温度は、好ましくは100 以上から135 以下である。延伸倍率は、好ましくは面積倍率で1倍を越えて10倍以下である。

10

熱処理は、高温雰囲気下での膜収縮を低減するために、例えばテンター、一軸延伸機、あるいは両方を用いて、100 以上ポリエチレンの融点以下の温度範囲で、幅方向、長さ方向、あるいは両方向にその収縮応力を緩和することにより行う。

【0023】

上記のように作製したポリオレフィン微多孔膜は、各層とも孔が三次元的に入り組んでいる三次元網目構造をとっていることが好ましい。このとき、その三次元網目構造が各層でつながっていることが好ましい。三次元網目構造とは、表面が葉脈状であり、任意の三次元座標軸方向からの断面の膜構造がスポンジ状である構造である。葉脈状とはフィブリルが網状構造を形成している状態である。これらは走査型電子顕微鏡で表面および断面を観察することにより確認できる。三次元網目構造のフィブリル径は0.01 μm以上0.3 μm以下であることが好ましく、走査型電子顕微鏡で観察できる。

20

【0024】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、表面層の厚さを調整し、かつ無機粒子を配合することで、透過性、機械強度、電解液の含浸性に優れ、ショート温度が高く、他の一層にポリエチレンを含有することで、シャットダウン温度が低いという特徴をもつ。表面層にポリプロピレンを含有することにより、高温保存特性および高耐熱特性をさらに向上させることができる。

30

【0025】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、好ましくは以下の膜物性を示す。

(1) 二層以上の積層フィルムで構成される微多孔膜全体における膜厚は、電池の絶縁不良防止の点から2 μm以上50 μm以下が好ましい。より好ましくは5 μm以上30 μm以下、さらに好ましくは7 μm以上25 μm以下である。

(2) 表面層の膜厚は、0.2 μm以上5 μm以下である。より好ましくは0.5 μm以上3 μm以下である。

(3) 透気度は、機械強度、自己放電の点から50秒/100cc、電池のサイクル特性、レート特性の点から1000秒/100cc以下である。好ましくは70秒/100cc以上800秒/100cc以下、より好ましくは100秒/100cc以上600秒/100cc以下である。

40

(4) 突刺強度は、電池の組立の点から3.0N/20 μm以上である。好ましくは4.0N/20 μm以上である。

【0026】

(5) 破断強度は、電池の組立の点からMD方向、TD方向ともに500 kg/cm²以上、MD方向とTD方向の破断強度の比は0.1以上8.0以下が好ましい。より好ましくは0.1以上5.0以下、さらに好ましくは0.5以上2.0以下である。

(6) 電解液含浸性は、例えば1mol/Lの六フッ化リン酸リチウム溶液(溶媒:プロピレンカーボネート)を用いた場合、透明化するまでの時間は短いほど好ましい。具体的には30秒以下が好ましく、より好ましくは20秒以下、更に好ましくは10秒以下であ

50

る。

(7) 下記の試験方法(8)に記す高温保存特性は70%以上であり、より好ましくは75%以上である。高温保存特性が70%未満では、高温時の電池特性が低下する。高温保存特性は60、7日間保存したときの容量維持率から求める。

【0027】

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚 (μm)

ダイヤルゲージ(尾崎製作所:商標、PEACOCK No. 25)にて測定した。MD 10 mm $\times$ TD 10 mmのサンプルを切り出し、格子状に9箇所(3点 $\times$ 3点)の膜厚を測定した。得られた平均値を膜厚(μm)とした。

10

(2) 表面層の膜厚 (μm)

走査型電子顕微鏡の断面観察、もしくは剥離が可能な場合にはこの層を剥離させて上記(1)の方法により、膜厚を測定した。

(3) 透気度 (秒/100 cc)

JIS P-8117に準拠し、ガーレー式透気度計(東洋精機製作所(株)製「G-B2」(商標))で測定した。

【0028】

(4) 突刺強度 (N/20 μm)

カトーテック製KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5 mm、突刺速度2 mm/secの条件で突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として生の突刺強度(N)が得られる。これに20(μm)/膜厚(μm)を乗じることにより20 μm 膜厚換算突刺強度(N/20 μm)を算出した。

20

(5) MD方向の破断強度とTD方向の破断強度の比A

引張試験機(島津製作所製オートグラフAG-A型)を用いて、以下の条件で破断強度を測定した。

サンプル形状 : サンプル長 $\times$ サンプル幅 = 100 mm $\times$ 10 mm

チャック間距離 : 50 mm

引張速度 : 200 mm/min

30

次に上記方法でMD、TD方向のサンプル破断時の強度を求めて、次式でA値を計算した。

$$A = (\text{MD方向の破断強度}) / (\text{TD方向の破断強度})$$

【0029】

(6) 可塑剤吸油量 (ml/100 g)

FRONT EX S410可塑剤吸油量測定器を用いて測定を行った。無機粒子5 gを投入し、混練しながら可塑剤を滴下した。混練時のトルクが上昇し、最大トルクの70%に減少するときの可塑剤添加量(ml)を求め、それと無機粒子重量(g)より、次式を用いて計算した。

$$\text{可塑剤吸油量 (ml/100 g)} = \text{可塑剤添加量} / \text{無機粒子重量} \times 100$$

40

(7) 電解液の含浸性

電解液として1 mol/Lの六フッ化リン酸リチウム溶液(溶媒:プロピレンカーボネート)を使用し、グローブボックス内で該電解液を微多孔膜に滴下した。30秒後に電解液の液滴と微多孔膜が接している面の80%以上が透明であった場合を含浸性が良好(○)と判定し、80%未満であった場合を含浸性が十分ではない(×)と判定した。

【0030】

(8) 高温保存特性 (%)

(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重量%、導電材としてリン片グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3重量%、バインダーと

50

してポリフッ化ビニリデン（P V d F）3．2重量％をN - メチルピロリドン（N M P）中に分散させてスラリーを作製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ20 μ 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する。このとき、正極の活物質塗布量は250 g / m²、活物質嵩密度は3．00 g / c m³になるようにする。これを面積2．00 c m²の円形に打ち抜く。

（b）負極の作製

負極活物質として人造グラファイト96．9重量％、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重量％とスチレン - ブタジエン共重合体ラテックス1．7重量％を精製水中に分散させてスラリーを作製する。このスラリーを負極集電体となる厚さ12 μ 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する。このとき、負極の活物質塗布量は106 g / m²、活物質嵩密度は1．35 g / c m³になるようにする。これを面積2．05 c m²の円形に打ち抜く。

【0031】

（c）簡易電池組立

ポリオレフィン微多孔膜、正極、負極、電解液（1 m o l / Lの六フッ化リン酸リチウム溶液（溶媒：エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート = 1 / 2）をアルミニウムおよびステンレス製のセル内に組み込んで、簡易リチウムイオン電池を作製する。

（d）高温保存特性評価

上記のように組み立てた簡易電池を25 雰囲気下、3 m A（約0．5 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3 m Aから絞り始めるという方法で、合計6時間の充電を行う。そして3 m Aの電流値で電池電圧3．0 Vまで放電する。

次に25 雰囲気下、6 m A（約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 m Aから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行う。そして6 m Aの電流値で電池電圧3．0 Vまで放電する。このときの放電容量をA（m A h）とする。

次に25 雰囲気下、6 m A（約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 m Aから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行う。充電状態に保持したセルを60 雰囲気下で7日間保存する。その後セルを取り出し25 雰囲気下、6 m Aの電流値で電池電圧3．0 Vまで放電する。次に25 雰囲気下、6 m A（約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 m Aから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行う。そして6 m Aの電流値で電池電圧3．0 Vまで放電する。このときの放電容量をB（m A h）とする。BのAに対する比率から、容量維持率を高温保存特性として算出する。

【0032】

本発明を実施例に基づいて説明する。

[実施例1]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度0．90、粘度平均分子量30万）32質量部、シリカ（吸油量200 m l / 100 g）8質量部、核剤としてビス（P - エチルベンジリデン）ソルピトールを2質量部、酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - （3'、5' - ジ - t - プチル - 4' - ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタンを0．3質量部、可塑剤として、流動パラフィン（37．78 における動粘度75．90 c S t、密度0．868）を12質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製した。中間層の原料として、高密度ポリエチレン（密度0．95、粘度平均分子量25万）40質量部、酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - （3'、5' - ジ - t - プチル - 4' - ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタンを0．3質量部配合し原料を調製した。各配合物は2台の口径25 m m、L / D = 48の二軸押出機フィーダーを介して投入した。さらに表面層には流動パラフィン48質量部、中間層には60質量部をサイドフィードでそ

10

20

30

40

50

れぞれの押出機に注入し、両表面層、中間層の押出量がそれぞれ、1時間当たり5kg、15kgになるように調整し、200、200rpmの条件で混練した後、押出機先端に取り付けた共押出（二種三層）が可能なTダイから押出した。ただちに25に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.5mmのシートを成形した。このシートを同時二軸延伸機で124の条件で7×7倍に延伸した後、塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去後乾燥し、テンター延伸機により125の条件で横方向に1.5倍延伸した。その後、この延伸シートを130で7%幅方向に緩和して熱処理を行い、表面層の二層が同一の組成で、中間層が異なる組成の二種三層構造を有する微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表1に示す。

【0033】

10

[実施例2]

表面層の原料として、ポリプロピレンの代わりに高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）を用いた以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

[実施例3]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）36質量部、シリカ（吸油量200ml/100g）4質量部、可塑剤として流動パラフィンを6質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製し、さらに表面層には流動パラフィン54質量部をサイドフィードで押出機に注入した以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

20

【0034】

[実施例4]

シートの厚さを0.9mmとした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

[実施例5]

表面層の押出量を1時間当たり2.5kgとした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

[実施例6]

表面層の押出量を1時間当たり10kgとした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

30

【0035】

[実施例7]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）24質量部、シリカ（吸油量200ml/100g）16質量部、可塑剤として流動パラフィンを20質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製し、さらに表面層には流動パラフィン40質量部をサイドフィードで押出機に注入した以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

[実施例8]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）25質量部、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）7質量部、シリカ（吸油量200ml/100g）8質量部とした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

40

【0036】

[実施例9]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）32質量部、アルミナ（吸油量180ml/100g）8質量部、可塑剤として流動パラフィンを10質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製し、さらに表面層には流動パラフィン50質量部をサイドフィードで押出機に注入した以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

[実施例10]

50

中間層の原料として、高密度ポリエチレン（密度 0.95、粘度平均分子量 25 万）36 質量部、シリカ（吸油量 200 ml/100 g）4 質量部、可塑剤として流動パラフィンを 6 質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製し、さらに中間層には流動パラフィン 54 質量部をサイドフィードで押出機に注入した以外は、実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表 1 に示す。

【0037】

[実施例 1.1]

Tダイの形状を変更することで、二層積層フィルム構造のポリオレフィン微多孔膜を作製した。無機粒子を含む層の原料として、ポリプロピレン（密度 0.90、粘度平均分子量 30 万）32 質量部、シリカ（吸油量 200 ml/100 g）8 質量部、核剤としてビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを 2 質量部、酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを 0.3 質量部、可塑剤として、流動パラフィン（37.78 における動粘度 75.90 cSt）を 12 質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製した。他の一層の原料として、高密度ポリエチレン（密度 0.95、粘度平均分子量 25 万）40 質量部、酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを 0.3 質量部配合し原料を調製した。各配合物は 2 台の口径 25 mm、L/D = 48 の二軸押出機フィーダーを介して投入した。さらに無機粒子を含む層には流動パラフィン 48 質量部、他の一層には 60 質量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、無機粒子を含む層、他の一層の押出量がそれぞれ、1 時間当たり 2.5 kg、17.5 kg になるように調整し、200、200 rpm の条件で混練した後、押出機先端に取り付けた共押出（二種二層）が可能な Tダイから押出した。それ以外は実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。なお高温保存特性評価では、無機粒子を含む層を正極側に接するように、簡易電池を組み立てた。

[実施例 1.2]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度 0.90、粘度平均分子量 30 万）12 質量部、シリカ（吸油量 200 ml/100 g）28 質量部とした以外は実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。しかし、延伸時に表面層が破膜して、微多孔膜を安定して作製することができなかった。破膜していない部分で測定した物性を表 1 に示す。

[実施例 1.3]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度 0.90、粘度平均分子量 30 万）32 質量部、シリカ（吸油量 200 ml/100 g）5 質量部、可塑剤として流動パラフィンを 8 質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製し、さらに表面層には流動パラフィン 52 質量部をサイドフィードで押出機に注入した以外は実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。しかし、延伸時に表面層が破膜して、微多孔膜を安定して作製することができなかった。破膜していない部分で測定した物性を表 1 に示す。

【0038】

[比較例 1]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度 0.90、粘度平均分子量 30 万）を 40 質量部にし、シリカを添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表 1 に示すが、透気度が高く電解液の含浸性が不十分であった。

[比較例 2]

表面層、中間層の押出量がそれぞれ、1 時間当たり 10 kg、5 kg になるように調整した以外は、実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表 1 に示すが、透気度が 1000 秒/100 cc を超えた。

【0039】

[比較例 3]

表面層の原料として、ポリプロピレン（密度 0.90、粘度平均分子量 30 万）32 質量部、シリカ（吸油量 200 ml/100 g）8 質量部、核剤としてビス（P-エチルベ

ンジリデン)ソルビトールを2質量部、酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.3質量部、可塑剤として、流動パラフィン(37.78における動粘度75.90cSt)を12質量部加えた後、ミキサーで攪拌し原料を調製した。中間層の原料として、高密度ポリエチレン(密度0.95、粘度平均分子量25万)40質量部、酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.3質量部配合し原料を調製した。各配合物は2台の口径25mm、L/D=48の二軸押出機フィーダーを介して投入した。さらに表面層には流動パラフィン48質量部、中間層には60質量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、表面層、中間層の押出量がそれぞれ、1時間当たり2kg、6kgになるように調整し、200、200rpmの条件で混練した後、押出機先端に取り付けた共押出(2種3層)が可能なTダイから押出した。ただちに25に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ0.25mmのシートを成形した。このシートを一軸延伸機で124の条件で6倍に延伸した後、この延伸フィルムを塩化メチレンに浸漬し、流動パラフィンを抽出除去後乾燥し、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表1に示すが、突刺強度が3.0N/20μm未満であった。

10

[比較例4]

シートの厚さを3.0mmとした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示す。

【0040】

20

【表 1 - 1】

	全体の 膜厚 (μm)	無機粒子を 含む表面層の膜 厚 (μm)	無機粒子を 含む層の無機粒 子の含有量 (wt%)	式 1	透気度 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	突刺強度 ($\text{N}/20\mu\text{m}$)	破断強度の比 (MD/TD)	電解液の 含浸性	高温保存 特性 (%)
実施例 1	20	2	20	0.9	430	5.2	0.8	O	77
実施例 2	20	2	20	0.9	210	5.4	1.1	O	71
実施例 3	20	2	10	0.9	460	5.1	0.8	O	76
実施例 4	10	1	20	0.9	290	7.3	1.3	O	77
実施例 5	20	1	20	0.9	320	5.2	0.8	O	77
実施例 6	20	4	20	0.9	630	4.8	1.0	O	76

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

	全体の膜厚 (μm)	無機粒子を含む表面層の膜厚 (μm)	無機粒子を含む層の無機粒子の含有量 (wt%)	式1	透過度 (sec/100cc)	突刺強度 (N/20 μm)	破断強度の比 (MD/TD)	電解液の含浸性	高温保存特性 (%)
実施例7	20	2	40	0.7	360	5.1	0.8	O	76
実施例8	20	2	20	0.9	280	5.0	0.8	O	74
実施例9	20	2	20	0.8	480	4.4	0.8	O	75
実施例10	20	2	表面層20	0.9	390	5.4	0.8	O	76
			中間層10	0.9					
実施例11	20	2	20	0.9	410	5.3	0.8	O	77
実施例12	20	2	70	0.2	380	4.9	-	O	76
実施例13	20	2	20	0.4	450	5.1	-	O	75

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

【表 1 - 3】

	全体の 膜厚 (μm)	無機粒子を 含む表面層の膜 厚 (μm)	無機粒子を 含む層の無機粒 子の含有量 (wt%)	式 1	透気度 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	突刺強度 ($\text{N}/20\mu\text{m}$)	破断強度の比 (MD/TD)	電解液の 含浸性	高温保存 特性 (%)
比較例 1	20	2	0	-	1010	5.2	0.8	x	72
比較例 2	20	8	20	0.9	1020	5.5	0.8	O	75
比較例 3	40	5	20	0.9	260	2.8	10.6	O	75
比較例 4	40	5	20	0.9	720	4.3	0.7	O	76

実施例 1 2、1 3 は表面層が破膜しなかった部分を測定

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料などに使用でき、特にリチウムイオン電池用セパレータとに好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 8/02 P

H 0 1 G 9/02 3 0 1

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 2 / 0 6 5 5 6 1 (W O , A 1)

特開2 0 0 2 - 3 2 1 3 2 3 (J P , A)

特開2 0 0 1 - 2 6 6 8 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B1/00-43/00