

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6540806号
(P6540806)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
	HO 1 M 2/16 P
	HO 1 M 2/16 M

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-530922 (P2017-530922)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成28年7月28日 (2016.7.28)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/072162		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	W02017/018483	(72) 発明者	水野 直樹
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		栃木県那須塩原市井口1190番13 東
審査請求日	平成31年4月8日 (2019.4.8)		レ株式会社那須工場内
(31) 優先権主張番号	特願2015-150145 (P2015-150145)	(72) 発明者	菅田 まさみ
(32) 優先日	平成27年7月29日 (2015.7.29)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東レ株式会社東京事業場内
早期審査対象出願		審査官	結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

幅方向における F 2 5 値の変動幅が 1 M P a 以下である幅 1 0 0 mm 以上のポリオレフィン微多孔膜と、
 その少なくとも片面に、水溶性樹脂または水分散性樹脂と、板状無機粒子を含む多孔層と、
 が積層され、
 前記板状無機粒子が前記多孔層において略平行である電池用セパレータ。（ここで、F 2 5 値とは引張試験機を用いて試験片が 2 5 % 伸びた時の荷重値を試験片の断面積で除した値を表す。）

【請求項2】

前記多孔層の幅方向における厚み変動幅（R）が 1 . 0 μ m 以下である請求項1に記載の電池用セパレータ。

【請求項3】

前記水溶性樹脂または前記水分散性樹脂がポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、及びポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む請求項1又は2に記載の電池用セパレータ。

【請求項4】

前記電池用セパレータの幅が 5 0 0 mm 以上の請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用セパレータ。

【請求項5】

10

20

前記電池用セパレータの長さが500m以上の請求項1～4のいずれか1項に記載の電池用セパレータの捲回体。

【請求項6】

以下の工程を順次含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の電池用セパレータの製造方法。

ポリオレフィン樹脂と成形用溶剤とを溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

前記ポリオレフィン樹脂溶液を押出機よりシート状に押出し、冷却して未延伸ゲル状シートを形成する工程

前記未延伸ゲル状シートを少なくとも2対の縦延伸ロール群の間を通過させ、該2対のロール群の周速比によって縦方向に延伸し、縦延伸ゲル状シートを得る工程（ここで、縦延伸ロールとこれに平行に接するニップロールを1対の縦延伸ロール群とし、該ニップロールが縦延伸ロールに接する圧力は0.05MPa以上、0.5MPa以下である）

前記縦延伸ゲル状シートをテンター内で横方向に延伸し、クリップ間距離がテンター入り口から出口まで50mm以下となるように把持して、二軸延伸ゲル状シートを得る工程

前記二軸延伸ゲル状シートから成形用溶剤を抽出し、乾燥する工程

前記乾燥後のシートを熱処理してポリオレフィン微多孔膜を得る工程

ポリオレフィン微多孔膜に板状無機粒子を含む塗工液をリバースグラビアコート法で塗布し、乾燥させ、板状無機粒子層を積層させる工程。

【請求項7】

前記塗工液の粘度が10～30mPa・sである請求項6に記載の電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性を有する多孔層とポリオレフィン微多孔膜からなる電池用セパレータであり、捲回体としたときの捲回密度が高く、さらに、体積エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池に適した電池用セパレータである。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂微多孔膜は物質の分離膜、選択透過膜、及び隔離膜等として広く用いられている。例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、ポリマー電池に用いる電池用セパレータや、電気二重層コンデンサ用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等である。

【0003】

特に、リチウムイオン電池用セパレータは電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっており、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、孔閉塞特性（シャットダウン特性）、溶融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。これまでに、微多孔膜に多孔層を設けることでこれら機能を向上させることが検討されている。なお、本明細書でいう多孔層とは湿式コーティング法によって得られる層をいう。

【0004】

また、積層型電池または捲回型電池においては、体積エネルギー密度の向上のため、負極、セパレータ、正極を重ね合わせた電極体を高密度に容器内に充填できることが望まれる。そのため、セパレータにも薄膜化のみならず、高密度捲回性への要求が進むことが予測される。

【0005】

特許文献1の実施例5では、同時二軸延伸法にて得た厚さ20μmのポリエチレン微多孔膜にチタニア粒子とポリビニルアルコールを均一に分散させた水溶液をグラビアコータ

10

20

30

40

50

ーを用いて塗工して多層多孔膜を得ている。

【0006】

特許文献2の実施例3では、同時二軸延伸法で得られた厚さ16 μmのポリエチレン微多孔膜にチタニア粒子とポリビニルアルコールを均一に分散させた水溶液をグラビアコーターを用いて塗工して多層多孔膜を得ている。

【0007】

特許文献3の実施例6では、逐次二軸延伸法で得られたポリエチレン微多孔膜をメタ型全芳香族ポリアミド、アルミナ粒子、ジメチルアセトアミド(DMAc)、トリプロピレングリコール(TPG)を含む塗工液を適量のせたマイヤーバーの間に通過させ、凝固、水洗、乾燥を経て、耐熱性多孔質層を形成した非水系二次電池用セパレータを得ている。

10

【0008】

特許文献4では、外層にβ晶核剤を含有させたポリプロピレンを含む層を有する3層構造の無孔膜状物を、縦延伸装置を用いて縦方向に延伸し、次いで、その上にアルミナ粒子とポリビニルアルコールを含む水分散液をマイヤーバーを用いて塗工した後、横方向に2倍延伸し、熱固定／弛緩処理を行う、いわゆる逐次二軸延伸法とインラインコート法を組み合わせて積層多孔フィルムを得ている。

【0009】

特許文献5では、4個の延伸ロールで構成され縦延伸装置において被延伸物と延伸ロールの接触する角度を一定以上とする延伸法を用いた逐次二軸延伸法で得られた分離膜を例示している。

20

【0010】

特許文献6の実施例3では、板状ベーマイトとアクリレートを含む塗工液を厚さ16 μmのポリエチレン製多孔膜にダイコーター法を用いて塗工し、セパレータの表面近傍における板状粒子をポリエチレン製多孔膜と略平行とした電池用セパレータが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2007-273443号公報

【特許文献2】特開2009-026733号公報

30

【特許文献3】再表2008-149895号公報

【特許文献4】特開2012-020437号公報

【特許文献5】特表2013-530261号公報

【特許文献6】特開2011-054503号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

近年、リチウムイオン二次電池は大型タブレット、草刈り機、電動二輪車、電気自動車、ハイブリッド自動車、小型船舶などにも広く使用の検討がなされている。このため、携帯電話や携帯情報端末等の小型電子機器に用いられている従来の電池と比べて大型の電池が必要とされる。これに伴い、電池に組み込まれるセパレータの幅を広くすることを求められている。

40

【0013】

一方で、微多孔膜に多孔層を設けることで得られるセパレータの場合、微多孔膜の幅が広がるほどコーティングによって幅方向に均一な厚みの多孔層を設けることは困難となる。特に、マイヤーバーを用いる場合、塗工幅が広がるとマイヤーバー自体にたわみが生じ、均一なコーティングは困難となる。

【0014】

多孔層の厚みを均一にできないということは、つまり多孔層に薄い部分が部分的に発生することであり、多孔層の機能を十分確保するために多孔層の平均厚みを必要最低厚みの

50

1. 5倍から2倍の厚みにする必要がでてくる。これは、多孔層の樹脂量の増加によるコスト高の要因になる。また、正極電極と負極電極とをセパレータを介して積層又は捲回した電極体において、セパレータの厚みが厚くなることで電極体の積層数又は捲回数が減少し、電池の高容量化を阻害する要因ともなる。

【0015】

また、不均一な多孔層の厚みはセパレータ捲回体にスジ状のくぼみや凸状のスジ、捲回体の端部に波板状のシワを発生させたりするなど、セパレータ捲回体の巻き姿にも悪影響を与える。そして、今後、電極体の製造工程において、材料切り替えロスを小さくするために、セパレータの長尺化と、長尺化に伴うセパレータ捲回体の巻数の増加によるロール径の大径化が予測され、これにより上記巻き姿の問題がより顕著となる。

10

【0016】

従来の塗工技術では幅の広い微多孔膜に幅方向における厚みが均一な多孔層を設けることが困難であり、セパレータの捲回体の巻き姿において十分満足できるものではなく、歩留まりの低下に繋がる。

【0017】

本発明は、高密度に捲回可能で、優れたメルトダウン特性を維持しながら、電池の高容量化に適した電池用セパレータを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は上記課題に鑑み、コーティング技術について鋭意研究を重ねたのみならず、コーティングに対するポリオレフィン微多孔膜の適正を追求することで成しえたものである。

20

上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータは以下の構成を有する。
すなわち、

(1) 幅方向におけるF25値の変動幅が1MPa以下である幅100mm以上のポリオレフィン微多孔膜と、その少なくとも片面に、水溶性樹脂または水分散性樹脂と、板状無機粒子を含む多孔層が積層され、板状無機粒子が多孔層において略平行である電池用セパレータ（ここで、F25値とは引張試験機を用いて試験片が25%伸びた時の荷重値を試験片の断面積で除した値を表す。）、である。

(2) 本発明の電池用セパレータは、前記多孔層の幅方向における厚み変動幅(R)が1.0μm以下であることが好ましい。

30

(3) 本発明の電池用セパレータは、前記水溶性樹脂または前記水分散性樹脂がポリビニルアルコール、アクリル系樹脂及びポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

(4) 本発明の電池用セパレータは、幅が500mm以上であることが好ましい。

(5) 本発明の電池用セパレータは、長さが500m以上の電池用セパレータの捲回体であることが好ましい。

上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータの製造方法は以下の構成を有する。
すなわち、

40

(6) 以下の工程を順次含む電池用セパレータの製造方法、である。

ポリオレフィン樹脂と成形用溶剤とを溶解混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

前記ポリオレフィン樹脂溶液を押出機よりシート状に押出し、冷却して未延伸ゲル状シートを形成する工程

前記未延伸ゲル状シートを少なくとも2対の縦延伸ロール群の間を通過させ、該2対のロール群の周速比によって縦方向に延伸し、縦延伸ゲル状シートを得る工程（ここで、縦延伸ロールとこれに平行に接するニップロールを1対の縦延伸ロール群とし、該ニップロールが縦延伸ロールに接する圧力は0.05MPa以上、0.5MPa以下である）

前記縦延伸ゲル状シートをテンター内で横方向に延伸し、クリップ間距離がテンター入

50

り口から出口まで50mm以下となるように把持して、二軸延伸ゲル状シートを得る工程
前記二軸延伸ゲル状シートから成形用溶剤を抽出し、乾燥する工程

前記乾燥後のシートを熱処理してポリオレフィン微多孔膜を得る工程

ポリオレフィン微多孔膜に板状無機粒子を含む塗工液をリバースグラビアコート法で塗布し、乾燥させ、板状無機粒子層を積層させる工程。

(7) 本発明の電池用セパレータの製造方法は、前記塗工液の粘度が10～30mPa・sであることが好ましい。

【0019】

本明細書において板状無機粒子が多孔層において略平行とは、ポリオレフィン微多孔膜の面に対する角度が30°以下の板状無機粒子が多孔層に90%以上存在することをいう。また、本明細書でいう多孔層の厚みが均一とは、幅方向における多孔層の厚みの変動幅(R)が1.0μm以下であることを意味する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、幅100mm以上、幅方向におけるF25値の変動幅が1MPa以下のポリオレフィン微多孔膜とその少なくとも片面に厚みが均一な多孔層を積層し、高密度に捲回可能で、優れたメルトダウン特性を維持しながら、電池の高容量化に適した電池用セパレータが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】逐次二軸延伸に用いる縦延伸装置Aを示す略図である。

【図2】逐次二軸延伸に用いる縦延伸装置Bを示す略図である。

【図3】逐次二軸延伸に用いる縦延伸装置Cを示す略図である。

【図4】再延伸工程に用いる縦延伸装置の例を示す略図である。

【図5】塗工装置の例を示す略図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、幅100mm以上で、幅方向におけるF25値の変動幅が1MPa以下である(ここで、F25値とは引張試験機を用いて試験片が25%伸びた時の荷重値を試験片の断面積で除した値を表す。)

本発明は幅方向におけるF25値の変動幅を1MPa以下とした幅方向の引っ張り応力変動が小さいポリオレフィン微多孔膜を用いることで、ポリオレフィン微多孔膜と塗工ロールとの接線(以下、塗工接線と略記する。)における接触圧力がポリオレフィン微多孔膜の幅方向に対して均一になりやすく、塗工厚を均一にしやすいという優れた効果を奏する。F25値の変動幅が1MPa超となるとスリット工程や塗工工程での搬送中にポリオレフィン微多孔膜が蛇行して捲回体の巻き姿が悪化し、例えば、巻き芯への巻き上げ時の搬送速度が50m/分以上となるような高速で加工する場合には顕著になる場合がある。

【0023】

1. ポリオレフィン微多孔膜

まず、本発明のポリオレフィン微多孔膜について説明する。

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は幅方向のF25値の変動幅が1MPa以下であり、好ましくは0.8MPa以下、より好ましくは0.6MPa以下、さらに好ましくは0.4MPa以下である。下記に述べるように、特に、縦延伸工程及び横延伸工程を高度に制御することによって、ポリエチレン微多孔膜の幅方向のF25値の変動幅を調整することができる。

【0024】

本発明のポリオレフィン微多孔膜を構成するポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン樹脂を主成分とする。ポリエチレン樹脂の含有量はポリオレフィン樹脂の全質量を100質量%として、70質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましく

は100質量%である。

【0025】

ポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した単独重合体、2段階重合体、共重合体またはこれらの混合物等が挙げられる。単一物又は2種以上の異なるポリオレフィン樹脂の混合物、例えば、ポリエチレンとポリプロピレンの混合物であってもよいし、異なるオレフィンの共重合体でもよい。特に、孔閉塞特性（シャットダウン特性）の観点からポリエチレンが好ましく、ポリエチレンの融点（軟化点）は70～150℃であることが好ましい。

【0026】

ポリエチレンとしては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンなどが挙げられる。また、重合触媒には特に制限はなく、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を用いることができる。これらのポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸のエステル、スチレン等が好適である。ポリエチレンとしては、単一物でもよいが、2種以上のポリエチレンからなるポリエチレン混合物であることが好ましい。

【0027】

ポリエチレン混合物としては、重量平均分子量（Mw）の異なる2種類以上の超高分子量ポリエチレンの混合物、高密度ポリエチレンの混合物、中密度ポリエチレンの混合物、又は低密度ポリエチレンの混合物を用いてもよいし、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた2種以上のポリエチレンの混合物を用いてもよい。特に、Mwが 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンとMwが $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 未満のポリエチレンからなる混合物が好ましい。混合物中の超高分子量ポリエチレンの含有量は、引っ張り強度の観点から1～40質量%が好ましい。ポリエチレンの分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））は、機械的強度の観点から5～200の範囲内であることが好ましい。

【0028】

2. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

次いで、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。

ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、乾式法（成形用溶剤を用いず結晶核剤や粒子を用いて多孔化する方法（延伸開孔法ともいう。）、湿式法（相分離法）があり、微細孔の均一化や平面性の観点から湿式法が好ましい。

【0029】

湿式法による製造方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂と成形用溶剤とを加熱熔融混練し、得られた樹脂溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸ゲル状シートを形成し、得られた未延伸ゲル状シートに対して少なくとも一軸方向に延伸を実施し、前記成形用溶剤を除去し、乾燥することによって微多孔膜を得る方法などが挙げられる。

【0030】

ポリオレフィン微多孔膜は単層膜であってもよいし、分子量あるいは平均細孔径の異なる二層以上からなる多層膜であってもよい。多層膜の場合、少なくとも一つの最外層のポリエチレン樹脂が前記分子量、および分子量分布を満足することが好ましい。

【0031】

二層以上からなる多層ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば、a層及びb層を構成する各ポリオレフィン樹脂を成形用溶剤と加熱熔融混練し、得られた各樹脂溶液をそれぞれの押出機から1つのダイに供給し、一体化させて共押出する方法や各層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、層間の接着強度を得やすく、層間に連通孔を形成しやすいため高い透過性を維持しやすく、生産性にも優れているため好ましい。

【0032】

本発明のポリオレフィン微多孔膜を得るための製造方法について詳述する。

本発明では未延伸ゲル状シートをロール法、テンター法もしくはこれらの方法の組み合わせによって機械方向（「MD」又は「縦方向」ともいう）及び幅方向（「TD」又は「横方向」ともいう）の二方向に所定の倍率で延伸する。本発明において延伸は縦方向及び横方向を順次行う、逐次二軸延伸法が好ましい。同時二軸延伸法は、未延伸ゲル状シートの両端をクリップで固定した後、縦方向及び横方向に同時に前記クリップを拡張させる延伸法である。このような同時二軸延伸法は延伸倍率に伴ってクリップの間隔が広くなり、結果として幅方向でF25値の変動幅が増大しやすいので本発明の課題に対しては好ましくない。

10

【0033】

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は以下の（a）～（f）の工程を含むものである。

（a）ポリオレフィン樹脂と成形用溶剤とを溶融混練し、ポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

（b）前記ポリオレフィン樹脂溶液を押出し、冷却し、未延伸ゲル状シートを形成する工程

（c）前記未延伸ゲル状シートを縦方向に延伸し、縦延伸ゲル状シートを形成する縦延伸工程

（d）前記縦延伸ゲル状シートをクリップ間距離が50mm以下で維持されるようにクリップで把持し、横方向に延伸し、二軸延伸ゲル状シートを得る工程

20

（e）前記二軸延伸ゲル状シートから成形用溶剤を除去し、乾燥する工程

（f）前記乾燥後のシートを熱処理してポリオレフィン微多孔膜を得る工程

さらに（a）～（f）の工程の後、必要に応じてコロナ処理工程等を設けてもよい。

【0034】

以下、各工程について説明する。

（a）ポリオレフィン樹脂溶液の調製工程

ポリオレフィン樹脂溶液の調製工程としては、ポリオレフィン樹脂に成形用溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリオレフィン樹脂溶液を調製する。溶融混練方法として、例えば、特公平06-104736号公報および日本国特許第3347835号公報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。

30

【0035】

成形用溶剤としては、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、流動パラフィンのような不揮発性の溶剤が好ましい。

【0036】

ポリオレフィン樹脂溶液中のポリオレフィン樹脂濃度は、ポリオレフィン樹脂と成形用溶剤の合計を100重量部として、25～40重量部であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂濃度が上記好ましい範囲であると、ポリオレフィン樹脂溶液を押し出す際のダイ出口でスウェルやネックインを防止でき、ゲル状シートの成形性及び自己支持性が維持される。

40

【0037】

（b）未延伸ゲル状シートを成形する工程

未延伸ゲル状シートを成形する工程としては、ポリオレフィン樹脂溶液を押出機から直接的に又は別の押出機を介してダイに送給し、シート状に押し出し、冷却して未延伸ゲル状シートを成形する。同一または異なる組成の複数のポリオレフィン溶液を、押出機から一つのダイに送給し、そこで層状に積層し、シート状に押し出してもよい。

【0038】

50

押出方法はフラットダイ法及びインフレーション法のいずれでもよい。押出し温度は140～250℃が好ましく、押出速度は0.2～15m/分が好ましい。ポリオレフィン溶液の各押出量を調節することにより、膜厚を調節することができる。押出方法としては、例えば、特公平06-104736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。

【0039】

シート状に押し出されたポリオレフィン樹脂溶液を冷却することによりゲル状シートを形成する。冷却方法としては冷風、冷却水等の冷媒に接触させる方法、冷却ロールに接触させる方法等を用いることができるが、冷媒で冷却したロールに接触させて冷却させることが好ましい。例えば、冷媒で表面温度20℃から40℃に設定した回転する冷却ロールにシート状に押し出されたポリオレフィン樹脂溶液を接触させることにより未延伸ゲル状シートを形成することができる。押出されたポリオレフィン樹脂溶液は25℃以下まで冷却するのが好ましい。

10

【0040】

(c) 縦延伸工程

縦延伸工程としては、未延伸ゲル状シートを複数本の予熱ロールを経由させ、所定の温度まで昇温させた後、周速比を設けた少なくとも2対の縦延伸ロール群の間を通過させ、縦方向に延伸し、縦延伸ゲル状シートを得る。縦延伸工程には、例えば、図1～3に示す縦延伸装置A～Cを使用することができる。

【0041】

本発明では縦延伸におけるシート滑りを抑え、均一な縦延伸をすることが、幅方向のF25値の変動幅を調整する上で重要となる。

20

【0042】

縦延伸工程において、縦延伸ロールと、縦延伸ロールに平行に一定の圧力をもって接するニップロールとを1対のロール群とし、少なくとも2対のロール群の間に未延伸ゲル状シートを通過させることで、当該2対のロール群の周速比によって縦延伸がなされる。縦延伸ロール1に平行にニップロールを配置することで縦延伸ロール上にシートを密着させ、シートの延伸位置を固定することでシートを安定に走行させ、均一な縦延伸ができる。ニップロールを用いずに縦延伸ロールとシートの接触面積を大きくするだけでは十分な滑り抑制効果は得られず、F25値の変動幅が増大するおそれがある。また、均一な縦延伸をするためには縦延伸工程は1段延伸より2段延伸以上に分けて所望の延伸倍率にすることが好ましい。つまり、縦延伸ロールを3つ以上配置することが好ましい。

30

【0043】

縦延伸工程の温度はポリオレフィン樹脂の融点+10℃以下が好ましい。また、延伸倍率はポリオレフィン微多孔膜の弾性、強度の観点から面倍率で9倍以上が好ましく、より好ましくは16～400倍である。

【0044】

縦延伸ロールの表面温度は、ロールごとに延伸ロールの有効幅（延伸中のシートが通過する幅）において表面温度を均一に制御することが重要である。ここで、縦延伸ロールの表面温度が均一とは、幅方向に対して温度を5点測定したときの表面温度の変動幅が±2℃以内をいう。縦延伸ロールの表面温度は、例えば、赤外放射温度計で測定することができる。

40

【0045】

縦延伸ロールは、表面粗度が0.3S～5.0Sのハードクロムメッキが施された金属ロールが好ましい。表面粗度がこの範囲であると熱伝導もよく、ニップロールとの相乗効果でシートの滑りを効果的に抑制できる。

【0046】

縦延伸工程において、1本のニップロールでシートの滑りを抑制しようとするするとニップロールが縦延伸ロールに接する圧力（ニップ圧ともいう）を高くする必要があり、得られるポリオレフィン微多孔膜の細孔をつぶしてしまうおそれがある。よって、ニップロール

50

は複数本用い、各ニップロールの対となる縦延伸ロールへのニップ圧を比較的小さくするのが好ましい。各ニップロールのニップ圧は0.05MPa以上、0.5MPa以下である。ニップロールのニップ圧が0.5MPaを超えると得られるポリオレフィン微多孔膜の細孔がつぶれるおそれがある。0.05MPa未満ではニップ圧が十分でなく滑り抑制効果が得られず、また、成形用溶剤の絞り出し効果も得られにくい。ここで、絞り出し効果とは、未延伸ゲル状シートあるいは縦延伸中のシートから成形用溶剤を絞り出すことで、その後の縦延伸ロールとの滑りを抑制し安定して延伸できることをいう。ニップロールのニップ圧の下限値は0.1MPaが好ましく、より好ましくは0.2MPaであり、上限値は0.5MPaが好ましく、より好ましくは0.4MPaである。ニップロールのニップ圧が上記範囲内であると、適度な滑り抑制効果が得られる。

10

【0047】

また、ニップロールは耐熱性ゴムで被覆する必要がある。縦延伸工程中、熱や張力による圧力でゲル状シートから成形用溶剤がブリードアウトし、特に、押出し直後の縦延伸工程でのブリードアウトは顕著である。ブリードアウトした成形用溶剤がシートとロール表面の境界に介在しながら、シートの搬送や延伸が行われることになり、シートは滑りやすい状態となる。耐熱性ゴムで被覆したニップロールを縦延伸ロールに平行に接するように配置し、未延伸ゲル状シートを通過させことによって、延伸中のゲル状シートから成形用溶剤を絞り出しながら延伸することができ、これによって滑りが抑制され、安定したF25値の変動幅が得られる。

【0048】

20

縦延伸工程において、縦延伸ロール及びニップロールに付着した成形用溶剤をとり除く方法（掻き取り手段ともいう）を併用するとさらに効果的に滑り抑制効果が得られる。掻き取り手段は特に限定されないが、ドクターブレード、圧縮空気で吹き飛ばす、吸引する、またはこれらの方法を組み合わせることができる。特に、ドクターブレードを用いて掻き落とす方法は比較的容易に実施できるため好ましい。縦延伸ロール上にドクターブレードを縦延伸ロールの幅方向と平行になるようにあてて、ドクターブレードを通過した直後から延伸中のゲル状シートが接するまでの延伸ロール表面に成形用溶剤が視認できない程度に掻き落とす方法が好ましい。ドクターブレードは1枚でもよいし、複数枚用いてもよい。また、掻き取り手段は縦延伸ロール又はニップロールのいずれに設置してもよく、あるいは両方に設置してもよい。

30

【0049】

ドクターブレードの材質は、成形用溶剤に耐性を有するものであれば特に限定されないが、金属製より樹脂製あるいはゴム製のものが好ましい。金属製の場合、延伸ロールにキズつけてしまうおそれがある。樹脂製ドクターブレードとしては、ポリエステル製、ポリアセタール製、ポリエチレン製などが挙げられる。

【0050】**(d) 横延伸工程**

横延伸工程としては、テンター内で、縦延伸ゲル状シートの両端をクリップを用いて固定した後、クリップを横方向に拡張して縦延伸ゲル状シートを横方向に延伸し、二軸延伸ゲル状シートを得る。ここでシート進行方向のクリップ間距離はテンター入り口から出口まで50mm以下で維持されることが好ましく、より好ましくは25mm以下、さらに好ましくは10mm以下とする。クリップ間距離が上記好ましい範囲内にあると幅方向のF25値の変動幅を抑えることができる。

40

【0051】

横延伸工程又は熱処理工程では急激な温度変化の影響を抑制するために、テンター内を10～30ゾーンに分割し、各ゾーンで独立して温度制御することが好ましい。特に、熱処理工程の最高温度に設定されたゾーンにおいては、各ゾーンの温度をシート進行方向に対して段階的に熱風によって昇温させて、熱処理工程における各ゾーン間での急激な温度変化がおきないようにすることが好ましい。

【0052】

50

さらに、本発明ではテンターの幅方向における温度斑の発生を制御することが重要である。温度斑を抑制する制御手段としては、幅方向の熱風の風速変動幅 3 m/秒以下にすることが好ましく、より好ましくは 2 m/秒以下、さらに好ましくは 1 m/秒以下である。熱風の風速変動幅を 3 m/秒以下にすることで、ポリオレフィン微多孔膜の幅方向の F 2 5 値の変動幅を抑えることができる。

なお、本発明でいう風速とは、熱風吹き出しノズル出口に面した横延伸中のゲル状シート表面における風速を意味し、熱式風速計、例えば日本カノマックス（株）製、アネモマスターモデル 6 1 6 1 を用いて測定することができる。

【0053】

(e) 前記二軸延伸ゲル状シートから成形用溶剤を除去し、乾燥する工程

二軸延伸ゲル状シートから洗浄溶剤を用いて成形用溶剤を除去（洗浄）し、乾燥する。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。これらの洗浄溶剤はポリオレフィンの溶解に用いた成形用溶剤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、洗浄溶剤に浸漬し抽出する方法、洗浄溶剤をシャワーする方法、洗浄溶剤をシートの反対側から吸引する方法、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。上述のような洗浄は、シートの残留溶剤が 1 質量%未満になるまで行う。その後、シートを乾燥するが、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。

【0054】

(f) 前記乾燥後のシートを熱処理してポリオレフィン微多孔膜を得る工程

乾燥後のシートを熱処理してポリオレフィン微多孔膜を得る。熱処理は熱収縮率及び透気抵抗度の観点から 90～150℃の範囲内の温度で行うのが好ましい。熱処理工程の滞留時間は、特に限定されることはないが、通常は 1 秒以上 10 分以下、好ましくは 3 秒から 2 分以下で行われる。熱処理はテンター方式、ロール方式、圧延方式、フリー方式のいずれも採用できる。

【0055】

熱処理工程では縦方向及び横方向の両方向の固定を行いながら、縦方向及び横方向の少なくとも一方向に収縮させるのが好ましい。熱処理工程によってポリオレフィン微多孔膜の残留歪の除去を行うことができる。熱処理工程における縦方向又は横方向の収縮率は、熱収縮率及び透気抵抗度の観点から 0.01～50%が好ましく、より好ましくは 3～20%である。さらに、機械的強度向上のために再加熱し、再延伸してもよい。再延伸工程は延伸ロール式もしくはテンター式のいずれでもよい。再延伸工程に用いる縦延伸装置としては、例えば、図 4 に示した装置を使用することができる。なお、(a)～(f)の工程の後、必要に応じてコロナ処理工程や親水化工程等の機能付与工程を設けてもよい。

【0056】

上述のように高度に縦延伸及び横延伸を制御することによって、ポリオレフィン微多孔膜の幅方向の F 2 5 値の変動幅を小さくすることができる。これにより、後述する多孔層の積層工程において塗工厚の変動幅を小さくしやすくなるだけでなく、巻き姿の良好な電池用セパレータ捲回体が得られる。さらに、F 2 5 値の変動幅を 1 MPa 以下とすることでスリット工程や塗工工程における搬送中の蛇行を、例えば、リワインダーによる巻き上げ時の搬送速度が 50 m/分を超えるような高速で加工する場合であっても抑制することができる。

【0057】

3. 多孔層

本発明の多孔層について説明する。

本発明でいう多孔層とは、メルトダウン特性を向上させる機能を有し、板状無機粒子と樹脂で構成される。樹脂は板状無機粒子同士を結合させる役割やポリオレフィン微多孔膜と多孔層とを結合させる役割を有するものである。樹脂としては、ポリビニルアルコール

、セルロースエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂などが挙げられる。樹脂は水溶液または水分散液として用いることができ、市販されているものでもよい。市販されているものとしては、例えば、日新化成（株）製“POVACOAT”（登録商標）、東亜合成（株）製“ジュリマー”（登録商標）AT-510、ET-410、FC-60、SEK-301、大成ファインケミカル（株）製UW-223SX、UW-550CS、DIC（株）製WE-301、EC-906EF、CG-8490、アルケマ（株）製“KYRNAR”（登録商標）WATERBORNE、東日本塗料（株）製VINYCOATPVDFAQ360などが挙げられる。耐熱性の観点から、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂が好適である。

【0058】

10

本明細書でいう板状無機粒子とは、アスペクト比（長径／厚さ）が1.5以上であり、長径／短径の比は1以上、10以下のものをいう。板状無機粒子のアスペクト比（長径／厚さ）の下限値は2が好ましく、より好ましくは3、さらに好ましくは5であり、上限値は50が好ましく、より好ましくは20、さらに好ましくは10である。板状無機粒子のアスペクト比が上記好ましい範囲内であると板状無機粒子をポリオレフィン多孔膜の面方向に対して略平行方向に配置しやすい。略平行方向に配置することによって、多孔層に比較的高密度に充填でき、多孔層に大きさ1 μm を超えるような粗大な空隙や表面突起の発生を抑制できる。

【0059】

粒子の平板面の長軸方向長さ／短軸方向長さの比（長軸方向長さ／短軸方向長さ）の平均値は、3以下、より好ましくは2以下で、1に近い値であることが望ましい。

20

【0060】

板状無機粒子は特に限定されないが、アルミナ、ペーマイト、雲母が比較的に入手しやすく好適である。特に、ペーマイトは比較的に硬度が低く、塗工ロールなどの部材の摩耗を抑えられるという観点から好ましい。

【0061】

板状無機粒子の平均粒径は、透気抵抗度の維持と粒子の脱落の観点から、ポリオレフィン微多孔膜の平均細孔径の1.5倍～50倍が好ましく、より好ましくは2倍～20倍である。なお、板状無機粒子の粒径とは平面方向から観察した時の長径を意味し、後述するSEM観察によって求めることができる。板状無機粒子の平均粒径は0.5 μm ～2.0 μm が好ましい。

30

【0062】

多孔層に含まれる板状無機粒子の含有量は、多孔層の固形分の総体積に対して上限値は98vol%が好ましく、より好ましくは95vol%である。下限値は50vol%が好ましく、より好ましくは60vol%である。板状無機粒子の含有量が上記好ましい範囲であると十分なメルトダウン特性が得られる。

【0063】

多孔層の平均厚みT（ave）は、溶融・収縮した際のメルトダウン特性と絶縁性の観点から、1～5 μm が好ましく、より好ましくは1～4 μm 、さらに好ましくは1～3 μm である。巻き嵩を抑制することができ、体積エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池に適した電池用セパレータとなる。

40

【0064】

本明細書でいうセパレータの幅方向における多孔層の厚みが均一であるとは、有効塗工幅に対して厚み変動幅（R）が1.0 μm 以下であることを意味し、厚み変動幅（R）は0.8 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.5 μm 以下である。

【0065】

多孔層の空孔率は、30～90%が好ましく、より好ましくは40～70%である。所望の空孔率は、板状無機粒子の濃度、バインダー濃度などを適宜調整することで得られる。

【0066】

50

4. ポリオレフィン微多孔膜への多孔層の積層方法

本発明におけるポリオレフィン微多孔膜への多孔層の積層方法について説明する。

本発明では、幅方向のF25値の変動幅が1MPa以下であるポリオレフィン微多孔膜を用いることによって塗工ロールとの接線（塗工接線）における接触圧力がポリオレフィン微多孔膜の幅方向に対して均一になりやすく、塗工厚を均一にしやすい。

【0067】

ポリオレフィン微多孔膜へ多孔層を積層する方法は、公知のコート法を用いて、樹脂、板状無機粒子及び分散溶媒を含む塗工液をポリオレフィン微多孔膜に後述する方法で塗工する方法がある。

【0068】

分散溶媒とは、例えば、水を主成分とし、塗工性を向上させるためエチルアルコール、ブチルアルコール等を添加してもよい。さらに、必要に応じて、バインダー、分散剤、増粘剤を添加してもよい。塗工液の粘度は10～30mPa・sの範囲が好ましく、より好ましくは12～25mPa・s、さらに好ましくは15～25mPa・sである。塗工液の粘度を上記好ましい範囲内にすることで板状無機粒子をポリオレフィン多孔膜の面方向に対して略平行方向にしやすくなる。

【0069】

ポリオレフィン微多孔膜への多孔層を積層する方法は湿式塗工法が好ましい。湿式塗工法は公知の方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ディップコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法およびダイコート法などが挙げられる。ポリオレフィン微多孔膜上で塗工液に比較的強い剪断力を加えながら塗工する方法が好ましい。

【0070】

特に、ロールコート法のなかではリバースロールコート法、グラビアコート法のなかではリバースグラビアコート法が好ましい。この塗工方法は図5に示すようにポリオレフィン微多孔膜の走行方向と塗工ロールの回転方向が逆であるため、塗工液に強い剪断力を与えることができ、その結果、板状無機粒子がポリオレフィン微多孔膜に対して略平行にできる。このとき、ポリオレフィン微多孔膜の搬送速度（F）と逆回転する塗工ロールの周速（S）との比（以下、S/F比と略記する。）は、1.02以上が好ましい。下限値は1.05がより好ましく、さらに好ましくは1.07である。1.02未満では塗工液にかかる剪断力が不足する場合がある。上限値は特に定めないが1.20もあれば十分である。

【0071】

リバースグラビアコート法を例に以下に説明する。

グラビアロールとポリオレフィン微多孔膜との塗工接線の太さが、有効塗工幅の範囲で3mm以上、10mm以下であることが多孔層の厚みを均一にする上で重要である。塗工接線の太さが前記範囲内であると幅方向に均一な塗工厚が得られる。塗工接線の太さが10mmを超えるとポリオレフィン微多孔膜とグラビアロールとの接触圧力が大きく、塗工面にキズが入りやすくなる。ここで、有効塗工幅とは全塗工幅に対して両端3mmを除外した幅をいう。両端3mmは塗工液の表面張力により、塗工液が局所的に盛り上がった、にじんだりするためである。

【0072】

本明細書でいう塗工接線とは、グラビアロールとポリオレフィン微多孔膜が接する線であり、塗工接線の太さとは塗工接線の機械方向の幅を意味する（図5参照）。塗工接線の太さは、グラビアロールとポリオレフィン微多孔膜の塗工接線をポリオレフィン微多孔膜の裏面から観察することによって測定することができる。塗工接線の太さを調整するには、ポリオレフィン微多孔膜に対するグラビアロールの位置を前後に調整する他、塗工面の背後に配したバックロールの水平方向に対する左右の位置バランスを調整することによって可能である。バックロールはグラビアロールに対して上流側、下流側の両方に配置する

10

20

30

40

50

ことがより効果的である。

【0073】

5. 電池用セパレータ

ポリオレフィン微多孔膜に多孔層を積層して得られた電池用セパレータの膜厚は、機械強度、電池容量の観点から6 μm ～30 μm が好ましい。

【0074】

電池用セパレータの幅は、下限値は100mmが好ましく、より好ましくは500mm、さらに好ましくは800mmである。上限値は特に定めないが3000mmが好ましく、より好ましくは2000mm、さらに好ましくは1500mmである。

【実施例】

10

【0075】

以下、実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で測定した値である。

【0076】

1. F25値の変動幅の測定

実施例及び比較例で得られたポリオレフィン微多孔膜の幅方向に対して等間隔になるように5箇所からTD10mm×MD50mmの試験片を切り出した。なお、両端部の試験片は微多孔膜の幅方向の端部から30～40mmの箇所から切り出した。JISK7113に準じ、卓上形精密万能試験機（オートグラフAGS-J（株）島津製作所製）を用いて、試験片の機械方向のSS曲線（垂直応力（stress）と垂直歪み（strain）との関係）を求めた。垂直歪みが25%伸長した時点での垂直応力値を読み取り、その値を各試験片の断面積で除した。各測定位置について各々3枚の試験片の測定を行い、その平均値を各測定位置のF25値とした。各測定位置のF25値の最大値と最小値の差からF25値の変動幅を求めた。電池用セパレータから多孔層を剥離除去したポリオレフィン微多孔膜を試験片に供してもよい。

20

測定条件

ロードセル容量：1kN

クリップ間距離：20mm

試験速度：20mm/min

測定環境：気温20℃、相対湿度60%

30

【0077】

2. 多孔層の膜厚の幅方向の変動幅（R）

実施例及び比較例で得られた電池用セパレータの幅方向に対して等間隔になるように5箇所からTD10mm×MD50mmの試験片を切り出した。なお、両端部の試験片はセパレータの幅方向の端部から30～40mmの箇所から切り出した。各試験片の断面をSEM観察することによって多孔層の厚みを求めた。断面試験片はクライオCP法を用いて作製し、電子線によるチャージアップを防ぐため、僅かに金属微粒子を蒸着してSEM画像を撮影し、観察を行った。ポリオレフィン微多孔膜と多孔層の境界線は板状無機粒子の存在領域から確認した。各測定位置について各々3枚の試験片の測定を行い、計15点の厚みの平均値を多孔層の平均厚みT（ave）とし、各測定位置の平均多孔層の厚みから、その最大値と最小値の差を求め、幅方向に対する多孔層の厚みの変動幅（R）とした。また、同一SEM画像から任意の板状無機粒子100個について、ポリオレフィン微多孔膜界面に対する角度を測定し、30°以下であるものが90%以上であるものを略平行に配置されているとした。

40

測定装置

電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）S-4800（（株）日立ハイテクノロジーズ製）

クロスセクションポリッシャ（CP）SM-9010（日本電子（株）製）

測定条件

加速電圧：1.0kV

50

【0078】

3. 高密度捲回性の評価

実施例、比較例で得られた電池用セパレータを外形96mm、肉厚10mmの紙管に50N/mの張力でセパレータの肉厚が15mmになるまで巻き付け、その巻き長さを計測した。セパレータの肉厚は巻き取り前の任意の紙管表面位置を0mmとし、レーザーセンサーによって検知した。比較例1の巻き長さを100とし、各実施例、比較例のセパレータ巻き長さを相対的に比較した。値が大きいほど高密度捲回性が優れることを意味する。

【0079】

4. メルトダウン特性

実施例及び比較例で得られたセパレータを5℃/分の昇温速度で加熱しながら、王研式透気抵抗度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）により透気抵抗度を測定し、透気抵抗度が検出限界である $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ に到達した後、再び $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下に降下し始めた温度を求め、メルトダウン温度（℃）とした。

判定基準

- （良好）：メルトダウン温度（℃）が200℃を超える場合
- ×（不良）：メルトダウン温度（℃）が200℃以下の場合

【0080】

5. 塗工液の粘度

粘度計（BROOKFIELD社製DV-1PRIME）を用い、25℃での塗工液の粘度を測定した。

【0081】

6. 巻き姿

実施例及び比較例で得られた電池用セパレータの捲回体を目視で観察を行い、ゲージバンド、及び捲回体端部のふくれ、波打ちの欠点数を数えた。

判定基準

- （良好）：なし
- △（良好）：1～3ヶ所
- ×（不良）：4ヶ所以上

【0082】

7. 搬送性

ポリオレフィン微多孔膜を搬送速度50m/分で1000m塗工する間のポリオレフィン微多孔膜の左右の振れ幅を読み取った。

判定基準

- （良好）：5mm未満
- △（良好）：5～10mm
- ×（不良）：10mmを超える

【0083】

8. 板状無機粒子の平均粒径及び平均厚さの測定

測定用セルに貼った両面テープ上に板状無機粒子を固着させ、プラチナまたは金を数分間真空蒸着させ、SEM観察用試料を得た。得られた試料を倍率20,000倍でSEM観察し、画像上で平面形状が観察される任意の20個を選択し、それら20個の長径の長さの平均値を板状無機粒子の平均粒径とした。また、画像上で垂直に立っている任意の20個を選択し、それら20個の板状無機粒子の厚さの平均値を板状無機粒子の平均厚さとした。

【0084】

9. 板状無機粒子の略平行の該否

実施例及び比較例で得られた電池用セパレータの断面をSEM観察することによって多孔層中の板状無機粒子の平行状態を調べた。クライオCP法を用いて断面試験片を作製し、電子線によるチャージアップを防ぐため、僅かに金属微粒子を蒸着してSEM画像を撮影し、観察した。任意の板状粒子50個を選びポリオレフィン微多孔膜の面に対する角度

10

20

30

40

50

が30°以下の板状無機粒子が多孔層に90%以上であるものを略平行とした。

【0085】

測定装置

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) S-4800 ((株) 日立ハイテクノロジーズ製)

クロスセクションポリッシャ (CP) SM-9010 (日本電子 (株) 製)

測定条件

加速電圧: 1.0 kV

【0086】

実施例 1

(ポリオレフィン微多孔膜の製造)

質量平均分子量 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレンを40質量%と質量平均分子量 2.8×10^5 の高密度ポリエチレンを60質量%とからなる組成物100質量部に、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.375質量部をドライブレンドし、ポリエチレン組成物を作成した。得られたポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機に投入し、さらに、流動パラフィン70重量部を二軸押出機のサイドフィーダーから供給し、熔融混練して、押出機中にてポリエチレン樹脂溶液を調製した。続いて、この押出機の先端に設置されたダイから190℃でポリエチレン樹脂溶液を押し出し、内部冷却水温度を25℃に保った冷却ロールで引き取りながら未延伸ゲル状シートを成形した。得られた未延伸ゲル状シートを、シート表面の温度が110℃になるように4本の予熱ロール群を通過させ、図1に示す縦延伸装置Aに導いた。縦延伸ロールには、幅1000mm、直径300mm、ハードクロムメッキが施された金属ロール(表面粗度0.5S)を用いた。各縦延伸ロールの表面温度は110℃であり、それぞれの温度変動幅は±2℃以下であった。ドクターブレードにはポリエステル製のドクターブレードを用いた。ニップロールにはニトリルゴム被覆ロール((株)加貫ローラ製作所製)を用いた。このときの各ニップロールの圧力は0.3MPaとした。縦延伸装置Aの各延伸ロールの回転速度は下流ほど速くなるように各ロールに周速比を設けることでゲル状シートを縦方向に7倍延伸した。次いで、4本の冷却ロールを通過させし、シート温度が50℃まで冷却し、縦延伸ゲル状シートを形成した。

【0087】

得られた縦延伸ゲル状シートの両端部をクリップで把持し、20ゾーンに分割されたテンター内で、温度115℃で横方向に6倍延伸し、二軸延伸ゲル状シートを成形した。このときシート進行方向に対してクリップの間隔はテンター入り口から出口まで5mmとした。また、テンター内の幅方向の熱風の風速変動幅は3m/秒以下となるように調整した。得られた二軸延伸ゲル状シートを30℃まで冷却し、25℃に温調した塩化メチレンの洗浄槽内にて流動パラフィンを除去し、60℃に調整された乾燥炉で乾燥した。

【0088】

得られた乾燥後のシートを図4に示す再延伸装置にて縦倍率1.2倍となるよう再延伸し、125℃、20秒間熱処理し、幅2000mm、膜厚7μmのポリオレフィン微多孔膜を得た。ポリオレフィン微多孔膜を巻き上げ時の搬送速度を50m/分で巻き取り、幅2000mm、巻き長5050mのポリオレフィン微多孔膜捲回体を得た。得られた捲回体からポリオレフィン微多孔膜を繰り出し、幅950mmにスリット加工したポリオレフィン微多孔膜を塗工用基材として用いた。

【0089】

(塗工液の調製)

イオン交換水58質量部とブタノール1質量部からなる混合液に平均粒径1.0μm、平均厚さ0.4μmの板状ベーマイトを40質量部、バインダーとしてケン化度95%のポリビニルアルコール1質量部を添加しよく分散させた。この分散液に増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)添加し、粘度を20mPa・sに調整し、塗工液aとした。

10

20

30

40

50

【0090】

得られた塗工液 a を塗工用基材に図 5 に示す塗工装置（リバースグラビアコート法）を用いて搬送速度 50 m/分、S/F 比 1.05 の条件で前記塗工用基材の片面に塗工し、50℃の熱風乾燥炉に 10 秒間通過させることで乾燥させ、電池用セパレータを得た。このとき、塗工装置のグラビアロールとバックロールの位置を調整し、塗工接線の太さが 3～5 mm の範囲内になるようにした。次いで、電池用セパレータを有効塗工幅になるようにスリット加工し、幅 900 mm、巻き長 5000 m の電池用セパレータの捲回体を得た。板状無機粒子層の乾燥時の目付は 2.5 g/m² であった。

【0091】

実施例 2

10

縦延伸装置として縦延伸装置 A の代わりに図 2 に示す縦延伸装置 B を用いた以外実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0092】

実施例 3

縦延伸装置として縦延伸装置 A の代わりに図 3 に示す縦延伸装置 C を用いた以外実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0093】

実施例 4

縦延伸装置 A において、各ニップロールの圧力を 0.1 MPa とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

20

【0094】

実施例 5

縦延伸装置 A において、各ニップロールの圧力を 0.5 MPa とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0095】

実施例 6

縦延伸装置 A において、4 本の縦延伸ロールとも表面粗度が 5 S のセラミック被覆金属ロールを用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0096】

実施例 7

30

塗工液の調製において、板状ベーマイトに替えて平均粒径 2.0 μm、平均厚さ 0.4 μm の板状アルミナ粒子とした塗工液 b を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0097】

実施例 8

塗工液の調製において、板状無機粒子を平均粒径 1.0 μm、平均厚さ 0.2 μm の板状ベーマイト粒子とした塗工液 c を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0098】

実施例 9

40

塗工液の調製において、板状無機粒子を平均粒径 2.0 μm、平均厚さ 0.6 μm の板状ベーマイト粒子とした塗工液 d を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0099】

実施例 10

塗工液を塗布する際に S/F 比 1.18 の条件とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0100】

比較例 1

（ポリオレフィン微多孔膜の製造）

50

実施例 1 で得られた未延伸ゲル状シートの両端部をクリップで把持し、温度 116℃に調節した 5 ゾーンに分割されたテンターに導き同時二軸延伸法で縦方向に 7 倍、横方向に 7 倍に延伸して同時二軸延伸ゲル状シートを成形した。このとき、クリップの間隔は、シート進行方向に対してテンター入り口では 5 mm であり、テンター出口では 95 mm であった。また、テンター内の熱風の幅方向の風速変動幅は 4 m/秒～7 m/秒であった。次いで、同時二軸延伸ゲル状シートを 30℃まで冷却し、25℃に温調した塩化メチレンの洗浄槽内にて洗浄し、流動パラフィン除去したシートを 60℃に調整された乾燥炉で乾燥し、幅 2000 mm、膜厚 7 μm ポリオレフィン微多孔膜を得た。ポリオレフィン微多孔膜を巻き上げ時の搬送速度を 50 m/分で巻き取り、幅 2000 mm、巻き長 5050 m のポリオレフィン微多孔膜捲回体を得た。得られた捲回体からポリオレフィン微多孔膜を繰り出し、幅 950 mm にスリット加工したポリオレフィン微多孔膜を塗工用基材として用いた。

10

得られた塗工用基材を用いて実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0101】

比較例 2

縦延伸装置 A において、4 本の延伸ロールともニップロールを用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0102】

比較例 3

縦延伸装置として縦延伸装置 B を用い、4 本の延伸ロールともニップロールを用いなかった以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

20

【0103】

比較例 4

縦延伸装置 A において、各ニップロールの圧力は 0.04 MPa とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0104】

比較例 5

縦延伸装置 A において、縦延伸ロールを表面粗度 0.1 S のハードクロムメッキされた金属ロールを用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0105】

30

比較例 6

縦延伸装置 A において、各縦延伸ロールそれぞれの温度変動幅が 1～5℃であった以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0106】

比較例 7

塗工方法としてマイヤーバーを用いて、目付 2.5 g/m² を塗布したこと以外は実施例と同様にして電池用セパレータを得た。板状無機粒子とポリオレフィン微多孔膜界面との角度が 30°以下であるものは 90% 以下であった。

【0107】

比較例 8

40

塗工液の調製において、板状ベーマイトに替えて平均粒径 0.4 μm の球状アルミナ粒子とした塗工液 e を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

【0108】

比較例 9

ポリオレフィン微多孔膜の製造工程において、ポリエチレン樹脂溶液の押出量を調整し、実施例 1 の電池用セパレータと同厚みのポリエチレン多孔膜を電池用セパレータとした。

【0109】

表 1 に実施例 1～10、比較例 1～9 の製造条件を示す。表 2 には、ポリオレフィン微多孔膜とその捲回体、及び電池用セパレータの特性を示す。なお、比較例 7、8 以外の実

50

施例、及び比較例の電池用セパレータにおいて、板状無機粒子はポリオレフィン微多孔膜の面に対して略平行であった。

【0110】

【表1】

	延伸法	縦延伸装置	ニップ圧 (MPa)	縦延伸ロールの 表面粗度 (S)	縦延伸ロールの 表面温度の変動幅	テンター出口の クリップ間距離 (mm)	熱風の 幅方向の風速変動幅	F25値の変動幅 (MPa)	塗工液	S/F比
実施例1	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	a	1.05
実施例2	逐次二時軸	B	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.6	a	1.05
実施例3	逐次二時軸	C	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.8	a	1.05
実施例4	逐次二時軸	A	0.1	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.5	a	1.05
実施例5	逐次二時軸	A	0.5	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	1.0	a	1.05
実施例6	逐次二時軸	A	0.3	5.0	±2℃以内	5	3m/s以下	0.5	a	1.05
実施例7	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	b	1.05
実施例8	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	c	1.05
実施例9	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	d	1.05
実施例10	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	a	1.18
比較例1	同時二時軸	---	---	---	---	95	4~7m/s	3.5	a	1.05
比較例2	逐次二時軸	A	---	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	2	a	1.05
比較例3	逐次二時軸	B	---	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	1.8	a	1.05
比較例4	逐次二時軸	A	0.04	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	1.6	a	1.05
比較例5	逐次二時軸	A	0.3	0.1	±2℃以内	5	3m/s以下	1.3	a	1.05
比較例6	逐次二時軸	A	0.3	0.5	1~5℃	5	3m/s以下	1.4	a	1.05
比較例7	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	a	1.05
比較例8	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	e	1.05
比較例9	逐次二時軸	A	0.3	0.5	±2℃以内	5	3m/s以下	0.7	---	---

【0111】

10

20

30

40

【表 2】

	多孔層の幅方向の 厚み変動幅(μm)	高密度捲回性	破膜特性	巻き姿	搬送性
実施例1	0.5	107	○	○	○
実施例2	0.4	108	○	○	○
実施例3	0.6	106	○	○	○
実施例4	0.3	108	○	○	○
実施例5	0.8	104	○	○	○
実施例6	0.4	108	○	○	○
実施例7	0.5	109	○	○	○
実施例8	0.5	104	○	○	○
実施例9	0.5	108	○	○	○
実施例10	0.5	108	○	○	○
比較例1	1.9	100	○	△	×
比較例2	1.7	101	○	△	△
比較例3	1.6	101	○	△	△
比較例4	1.5	102	○	△	△
比較例5	1.1	102	○	△	△
比較例6	1.7	101	○	△	△
比較例7	1.8	95	○	○	○
比較例8	0.5	96	○	○	○
比較例9	—	107	×	○	○

【符号の説明】

【0112】

1. 縦延伸ロール
2. ニップロール
3. ブレード
4. 未延伸ゲル状シート
5. 二軸延伸ゲル状シート
6. 再縦延伸ロール
7. 再縦延伸用ニップロール
8. ポリオレフィン微多孔膜
9. グラビアロール
10. 塗工接線
11. バックロール
12. ロール位置調整方向

10

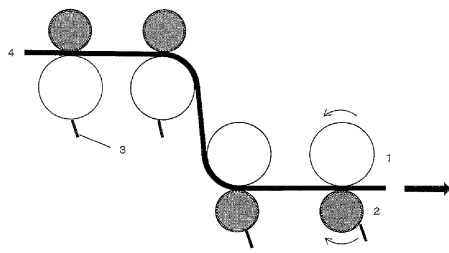
20

30

40

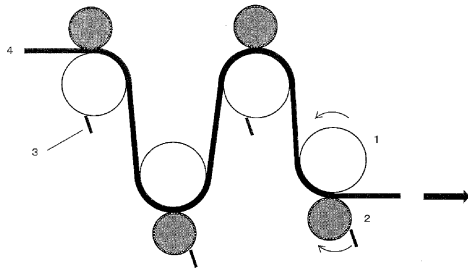
【図 1】

縦延伸装置 A



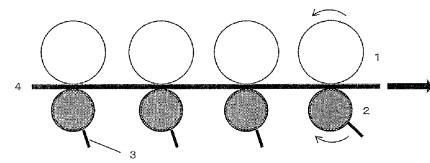
【図 2】

縦延伸装置 B



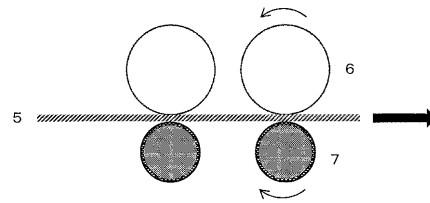
【図 3】

縦延伸装置 C



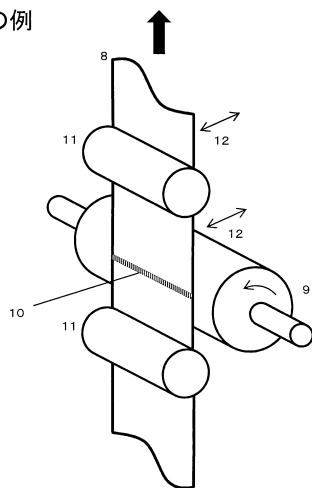
【図 4】

再延伸装置の例



【図 5】

塗工装置の例



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2016/080200 (WO, A1)
国際公開第2016/092993 (WO, A1)
特開2014-170752 (JP, A)
特開2010-108753 (JP, A)
特開2011-181195 (JP, A)
特開2011-23186 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16