

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)

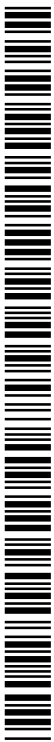


(10) 国際公開番号
WO 2016/104789 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/28 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086415
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-266009 2014年12月26日(26.12.2014) JP
特願 2015-115091 2015年6月5日(05.06.2015) JP
- (71) 出願人: 東レバッテリーセパレーターフィルム株式会社 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 Tochigi (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 剛(SATO, Go); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレーターフィルム株式会社内 Tochigi (JP). 金田 敏彦(KANEDA, Toshihiko); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレーターフィルム株式会社内 Tochigi (JP). 河野 公一(KONO, Koichi); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレーターフィルム株式会社内 Tochigi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2016/104789 A1

(54) Title: POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND BATTERY SEPARATOR

(54) 発明の名称: ポリオレフィン微多孔膜、その製造方法および電池用セパレーター

(57) Abstract: A battery separator and a polyolefin microporous membrane characterized by containing 80% by mass or more of polypropylene resin, and having a porometer-determined maximum pore size of less than 30.0 nm, and a mean flow pore size of less than 20.0 nm. The polyolefin microporous membrane of such description has exceptional oxidation resistance and withstand voltage characteristics.

(57) 要約: ポリプロピレン樹脂を80質量%以上含み、ポロメータによる最大孔径が30.0nm未満、平均流量孔径が20.0nm未満であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレーター。このようなポリオレフィン微多孔膜は、優れた耐酸化性と耐電圧特性を有する。

明 細 書

発明の名称：

ポリオレフィン微多孔膜、その製造方法および電池用セパレータ

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン微多孔膜、その製造方法および電池用セパレータに関し、より詳しくは、耐酸化性、インピーダンス特性および耐電圧特性に優れ、電池用セパレータに好適に使用できるポリオレフィン微多孔膜、その製造方法および電池用セパレータに関するものである。

背景技術

[0002] 近年のリチウムイオン二次電池の高出力密度化、高容量化に伴い、耐酸化性と耐電圧特性に優れたバッテリーセパレータフィルムが要望されている。

[0003] 特開平5-222237号公報には、造核剤、ポリオレフィンに対する良溶媒と造核剤の分散性に優れた溶媒との混合溶媒およびポリオレフィンを溶融混合してなるポリオレフィン溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、ゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存溶媒を除去することにより製造されるポリオレフィン微多孔膜が記載されている。このようなポリオレフィン微多孔膜は、混合溶媒を使用するため、上記ポリオレフィン溶液中で均一に溶媒が分散せず、得られるポリオレフィン微多孔膜のポロメータによる最大孔径、平均流量孔径がともに大きくなり、透気抵抗度も低下する。このため電池のセパレータとして使用するためには、耐電圧特性に更なる改良が必要であった。

[0004] 特開2010-215901号公報、特表2009-527633号公報には、乾式法として知られている製造方法によるポリプロピレン多孔性フィルムが開示されている。具体的には、溶融押出時に低温押出、高ドラフト比を採用して、シート化した延伸前のフィルム中のラメラ構造を制御し、これを延伸することで、空隙を形成する方法である。しかし、このような製造方法では、細孔構造が不均一になりやすく、局所的にボイドを含む構造が生じ

る懸念がある。中でも微多孔膜表面の細孔の孔径が大きくなり、その分布も不均一となることから、耐絶縁破壊特性に劣るといった問題があった。

- [0005] 特開平6-223802号公報には高分子量ポリエチレンおよび高分子量ポリプロピレンの混合物から形成された微多孔膜が記載されている。しかし、このような微多孔膜は、インピーダンスは低いものの、大部分がポリエチレンにより構成されているため、耐酸化性に更なる改良が必要であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5-222237号公報
特許文献2：特開2010-215901号公報
特許文献3：特表2009-527633号公報
特許文献4：特開平6-223802号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、優れた耐酸化性と耐電圧特性を有するポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の第1の態様は、ポリプロピレン樹脂を80質量%以上含んでなるポリオレフィン樹脂からなり、ポロメータによる最大孔径が30.0nm未満、平均流量孔径が20.0nm未満であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜である。
- [0009] 前記ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン樹脂を90質量%以上含むことが好ましく、ポリプロピレン樹脂の重量平均分子量は 1×10^5 以上 1×10^8 以下であることが好ましい。
- [0010] 前記ポリオレフィン微多孔膜の表面細孔の最大孔径は、300nm以下であることが好ましい。
- [0011] 前記ポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が20~80%であることが好ま

しく、インピーダンスが $15\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、膜厚を $20\mu\text{m}$ とした時の透気抵抗度が $300\text{sec}/100\text{cc}$ 以上であることが好ましい。

[0012] 本発明の第2の態様は、前記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、本発明の第3の態様は、前記セパレータを用いた二次電池である。

[0013] 本発明の第4の態様は、下記(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする、最大孔径が 30.0nm 未満、平均流量孔径が 20.0nm 未満のポリオレフィン微多孔膜の製造方法である。

(1) ポリプロピレン樹脂を80質量%以上含んでなるポリオレフィン樹脂、結晶化制御剤および成膜用溶剤を溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程

(2) 前記ポリオレフィン溶液を押し出し、冷却しゲル状シートを形成する工程

(3) 前記ゲル状シートを延伸する延伸工程

(4) 前記延伸後のゲル状シートから成膜用溶剤を除去する工程

(5) 前記成膜用溶剤除去後のシートを乾燥する工程

発明の効果

[0014] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ポリプロピレンを主成分とし、微細で均一な多孔質構造を有するので、良好なインピーダンス特性、優れた耐酸化性および耐電圧特性を有する。本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、良好なインピーダンス特性、優れた耐酸化性および耐電圧特性を有するポリオレフィン微多孔膜を効率よく製造することができる。本発明の電池用セパレータは、良好なインピーダンス特性、優れた耐酸化性および耐電圧特性を有するポリオレフィン微多孔膜からなるので、リチウムイオン二次電池のような電池に使用した際に、電池の長寿命化、良化した充放電サイクル特性および改善された安全性を付与することが期待できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本願実施例4で得られた微多孔膜のSEM像である。

[図2]図2は、本願実施例7で得られた微多孔膜のSEM像である。

[図3]図3は、本願比較例1で得られた微多孔膜のSEM像である。

[図4]図4は、本願比較例2で得られた微多孔膜のSEM像である。

発明を実施するための形態

[0016] 1. 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、ポリオレフィン樹脂からなる。

以下、本発明について、各項目毎に説明する。

[0017] (1) ポリオレフィン樹脂

ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン樹脂を主成分とする。ポリオレフィン樹脂中のポリプロピレン樹脂の含有量は、80質量%以上であることが好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは100質量%である。ポリオレフィン樹脂中のポリプロピレン樹脂の含有量が上記範囲未満であると本発明のポリオレフィン微多孔膜の耐酸化性が悪化する。

[0018] (i) ポリプロピレン樹脂

ポリプロピレン樹脂としては、その重量平均分子量が 1×10^5 以上 1×10^8 以下であることが好ましく、 1×10^6 以上 1×10^8 以下であることがさらに好ましい。ポリプロピレン樹脂の分子量分布は5以上10以下程度であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量が上記範囲内であると、成膜用溶剤と熔融混練して押出す工程での取り扱い作業性が向上する。

[0019] ポリプロピレン樹脂の融点は特に限定されないが、180℃以下であることが好ましい。

[0020] ポリプロピレン樹脂は、他のオレフィンとの共重合体であってもよいが、ホモポリマーであることが好ましい。ポリプロピレンと他のオレフィンとの共重合体としては、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ヘキセン共重合体等を挙げることができる。

[0021] (i i) ポリプロピレン以外のポリオレフィン樹脂

本発明のポリオレフィン微多孔膜はポリオレフィン樹脂として、ポリエチレン、ポリブテン等のポリプロピレン以外のポリオレフィンを少量含んでもよい。このようなポリオレフィンとしては、 M_w が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ のポリエチレン、 M_w が $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン、 M_w が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のポリブテン-1、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1および M_w が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のポリエチレンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いてもよい。

[0022] 前記ポリプロピレン樹脂以外のポリオレフィンのポリオレフィン樹脂中の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で、適宜調節できるが、ポリオレフィン樹脂中、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%未満がさらに好ましい。

[0023] (i i i) その他の樹脂成分

前記ポリオレフィン樹脂は、必要に応じて、前記ポリオレフィン樹脂以外のその他の樹脂成分を含むことができる。その他の樹脂成分としては、耐熱性樹脂であることが好ましく、耐熱性樹脂としては、例えば、融点が 150°C 以上の結晶性樹脂（部分的に結晶性である樹脂を含む）、および／又はガラス点移転（ T_g ）が 150°C 以上の非晶性樹脂が挙げられる。ここで T_g はJIS K7121に準拠して測定した値である。

[0024] その他の樹脂成分の具体例としては、ポリエステル、ポリメチルペンテン [PMP又はTPX（トランスパレントポリマーX）、融点： $230 \sim 245^\circ\text{C}$]、ポリアミド（PA、融点： $215 \sim 265^\circ\text{C}$ ）、ポリアリレンスルフィド（PAS）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ化ビニリデン単独重合体やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ化オレフィンおよびこれらの共重合体などの含フッ素樹脂；ポリスチレン（PS、融点： 230°C ）、ポリビニルアルコール（PVA、融点： $220 \sim 240^\circ\text{C}$ ）、ポリイミド（PI、 T_g ： 280°C 以上）、ポリアミドイミド（P

A I、 T_g : 280°C)、ポリエーテルサルフォン (PES、 T_g : 223°C)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK、融点 : 334°C)、ポリカーボネート (PC、融点 : 220~240°C)、セルロースアセテート (融点 : 220°C)、セルローストリアセテート (融点 : 300°C)、ポリスルホン (T_g : 190°C)、ポリエーテルイミド (融点 : 216°C) 等が挙げられる。樹脂成分は、単一樹脂成分からなるものに限定されず、複数の樹脂成分からなるものでもよい。その他の樹脂成分の好ましいMwは、樹脂の種類により異なるが、一般的に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ である。また、前記ポリオレフィン樹脂中のその他の樹脂成分の含有量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜、調節されるが、前記ポリオレフィン樹脂中、20質量%以下の範囲で含有され、好ましくは5質量%未満である。

[0025] (2) 結晶化制御剤

結晶化制御剤とは、ポリオレフィン樹脂に配合することでポリオレフィン樹脂の結晶化を促進または抑制する添加剤であり、造核剤、透明化剤、結晶化遅延剤等があげられる。中でも造核剤および結晶化遅延剤が好ましい。結晶化制御剤の配合により、本発明のポリオレフィン微多孔膜の細孔構造が均一に微細になることが期待できる。

[0026] (i) 造核剤

造核剤としては、ポリプロピレン樹脂用造核剤が好適に使用でき、芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤、安息香酸金属塩系造核剤等のカルボン酸金属塩系造核剤、ソルビトール系造核剤およびこれらの混合物などポリオレフィン樹脂用造核剤として一般的に使用されるものが使用できる。中でも、後述するポリオレフィン樹脂溶液への分散性の観点から、基本的にヒドロシリル基を含有しない芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤、安息香酸金属塩系造核剤等のカルボン酸金属塩系造核剤およびこれらの混合物であることが好ましい。なお、ポリプロピレン樹脂用造核剤としては市販の複数成分からなる造核剤マスターバッチを用いてもよい。

- [0027] ポリプロピレン樹脂用造核剤としては、 α 晶造核剤、 β 晶造核剤、 γ 晶造核剤が例示されるが、生成される結晶が微小となる傾向にある点から α 晶造核剤であることが好ましい。 β 晶造核剤を使用した場合は、粗大化した針状結晶が形成される場合がある。
- [0028] 芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤としては、例えば、ナトリウムビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等が挙げられる。
- [0029] カルボン酸金属塩系造核剤としては、例えば、安息香酸リチウム塩、安息香酸ナトリウム塩、4-第三ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0030] ソルビトール系造核剤としては、例えば、ジベンジリデンソルビトール、ビス(4-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール等が挙げられる。
- [0031] 造核剤の配合量は、一般的にポリオレフィン樹脂100質量部に対して0.01~5.00質量部であり、さらに好ましくは0.05~3.00質量部であるが、特に限定されない。造核剤は、ポリオレフィン樹脂に直接配合してもよく、ポリオレフィン樹脂と造核剤を予め混合したマスターバッチとして、ポリオレフィン樹脂に配合しても良い。
- [0032] (i i) 結晶化遅延剤
- ポリオレフィン樹脂の結晶化遅延剤としては、非晶性ポリオレフィン樹脂、低結晶性ポリオレフィン樹脂などが使用でき、中でも低結晶性ポリプロピレン樹脂などが好適に使用できる。
- [0033] 具体的には、非晶性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げられ、低結晶性ポリオレフィン樹脂としては、エチレン-プロピレン、エチレン-ブテン等のランダム共重合体、アタクチックポリプロピレン等の低立体規則性ポリオレフィンが挙げられる。
- [0034] 結晶化遅延剤の配合量は、一般的にポリオレフィン樹脂100質量部に対して0.01~5.00質量部であり、さらに好ましくは0.05~3.0

0質量部であるが、特に限定されない。

[0035] (3) ポリオレフィン微多孔膜の特性

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ポロメータによる最大孔径が30.0nm未満であり、平均流量孔径が20.0nm未満であるため、インピーダンス特性および耐電圧特性に優れる。

[0036] (i) 最大孔径

本発明のポリオレフィン微多孔膜の最大孔径は、30.0nm未満であり、好ましくは29.0nm未満であり、特に好ましくは28.9nm以下である。最大孔径の下限は特に限定されないが、15.0nm以下であってもよく、15.0nmであることが好ましい。最大孔径を上記範囲内とすることで、ポリオレフィン微多孔膜に優れた絶縁破壊電圧を付与することができる。本明細書において、「最大孔径」とは、ポリオレフィン微多孔膜中に分布する全貫通孔の中で最大の孔径を示すものであり、ポロメータなどを用いたバブルポイント法により測定できる。

[0037] 本発明のポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして利用した場合、小孔径であるため、電池内においては耐電圧性能に優れ、デンドライド析出・成長による部分短絡（マイクロショート）を防止でき、電池のサイクル特性の改善が期待される。

[0038] (ii) 平均流量孔径

本発明のポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径は、20.0nm未満であり、好ましくは18.0nm以下であり、より好ましくは16.0nm以下であり、特に好ましくは15.0nm以下である。平均流量孔径の下限は特に限定されないが、ポロメータの測定範囲限界以下であってもよい。中でも、平均流量孔径が測定限界以下～17.0nmであることがより好ましく、測定限界以下～15.0nmであることが特に好ましい。平均流量孔径を上記範囲内とすることで、ポリオレフィン微多孔膜の絶縁破壊電圧が高くなる。本明細書において、「平均流量孔径」とは、ポリオレフィン微多孔膜中に分布する全貫通孔の平均流量孔径を示すものであり、ポロメータにより測

定できる。

- [0039] 最大孔径および、平均流量孔径を上記範囲にする手段としては、例えば、ポリオレフィン樹脂に結晶化制御剤を配合し、成膜時の延伸温度をポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 (T_{cd}) $\sim T_{cd} + 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内にすることなどが挙げられる。前記手段により延伸の際の延伸応力が、膜を構成する構造に均一に作用し、微多孔膜の細孔構造を制御できると考えられる。
- [0040] また、ポリオレフィン樹脂と親和性の高い結晶化制御剤を使用したり、ポリオレフィン樹脂に予め結晶化制御剤を均一に分散したマスターバッチを使用したりすることも、ポリオレフィン微多孔膜の最大孔径および平均流量孔径を上記範囲に調整する点から好ましい。
- [0041] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の最大孔径および平均流量孔径は、ポロメータを用いて以下の方法で測定することができる。まず、乾燥状態の試料（以下、単に「乾燥試料」とも記す）と、測定液が細孔内に充填された湿潤状態の試料（以下、単に「湿潤試料」とも記す）のそれぞれについて、ポロメータを用いて空気圧と空気流量の関係を測定し、乾燥試料の通気曲線 (*Dry Curve*) および湿潤試料の通気曲線 (*Wet Curve*) を得る。
- [0042] 測定液が細孔内に充填された湿潤試料は、液体を満たした毛細管と同様の特性を示す。湿潤試料をポロメータにセットして空気圧を徐々に高めてゆくと、径の大きい細孔から順に、空気圧が細孔内の測定液の表面張力に打ち勝って測定液が当該細孔内から押し出され、それに伴って空気流量が徐々に増加し、最終的に試料は乾燥状態となる。従って、液体がその細孔から押し出される際の圧力を測定する事によって、細孔直径を算出できる。ここで、細孔の形状が略円柱状であると仮定すると、直径 D の細孔内に圧力 P の空気が侵入する条件は、測定液の表面張力を γ 、測定液の接触角を θ として、下記の式 1 に示す *Washburn* の式で表される。

$$PD = 4\gamma \cos\theta \quad \dots\dots (\text{式}1)$$

特に、気泡の発生が最初に検出される測定点（最大孔径を示す測定点）を

バブルポイント (Bubble Point) と呼ぶ。バブルポイントの標準的な測定方法としては、例えば ASTM F 316-86 に記載の方法が挙げられる。

[0043] また、本発明のポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径は、上述の乾燥試料の通気曲線 (Dry Curve) および湿潤試料の通気曲線 (Wet Curve) を用いて、ASTM E 1294-89 に規定するハーフトライ法に基づいて求めることができる。乾燥試料の通気曲線 (Dry Curve) の $1/2$ の傾きの曲線 (Half-Dry Curve) と、湿潤試料の通気曲線 (Wet Curve) とが交わる点の圧力を平均流量径圧力 (Mean Flow Pressure) として求め、この平均流量径圧力を上記 (式 1) に代入することにより、微多孔膜の平均流量孔径 (Mean Flow Pore Diameter) が算出される。

[0044] 一方、圧力 P_j における湿潤試料の空気流量を $F_{w, j}$ 、乾燥試料の空気流量を $F_{d, j}$ とするとき、累積フィルタ流量 (CFF: Cumulative Filter Flow, 単位: %) および細孔径分布 (PSF: Pore Size Frequency, 単位: %) は、それぞれ以下の式によって算出される。

$$CFF = [(F_{w, j} / F_{d, j}) \times 100] \quad \dots\dots (式 2)$$

$$PSF = (CFF)_{j+1} - (CFF)_j \quad \dots\dots (式 3)$$

[0045] (iii) インピーダンス

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚を $20 \mu\text{m}$ としたときのインピーダンスが $15.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $13.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることがより好ましい。ここで、膜厚を $20 \mu\text{m}$ としたときのインピーダンス (I_2) とは、膜厚 $T_1 (\mu\text{m})$ の微多孔膜において、測定したインピーダンスを I_1 とするとき、式: $I_2 = (I_1 \times 20) / T_1$ によって算出されるインピーダンス I_2 のことを指す。ポリオレフィン微多孔膜のインピーダンスが上記範囲内であると、バッテリーセパレータとして使用した際、電池のサイクル特性が良好になることが期待できるからである。

[0046] 本発明のポリオレフィン微多孔膜のインピーダンスは、インピーダンス測定装置（ソーラトロン製、S11250、S11287）を用いて測定することができる。具体的には、Ni箔（30mm×20mm）をガラス板（50mm（W）×80mm（L）×3mm（T））の上に設けた電極間に、微多孔膜（30mm（W）×20mm（L））、および、溶媒としてエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝（4：6）1mol/LのLiPF₆を用いた、電解液0.02mlを挟み測定を行い、10mAの測定条件で、1.0kHzのインピーダンスを求めた（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）。

[0047] (iv) 絶縁破壊電圧

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、絶縁破壊電圧が0.10～0.30kV/ μm であることが好ましく、0.15～0.25kV/ μm であることがより好ましく、0.18～0.21kV/ μm であることが特に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の絶縁破壊電圧が上記範囲内であると、バッテリーセパレータとして使用した際、電池の耐久性、耐電圧性能が良好になることが期待できるからである。

[0048] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の絶縁破壊電圧は、例えば、JIS C 2110やASTM D149に規定される方法に準じて測定することができる。

[0049] (v) 空孔率

本発明のポリオレフィン微多孔膜の空孔率は20～80%であることが好ましい。空孔率が上記範囲内であると、微多孔膜のインピーダンスと強度が良好になるので好ましい。空孔率は30～65%であることがより好ましく、40～45%であることが特に好ましい。

[0050] (vi) 透気抵抗度

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚を20 μm としたときの透気抵抗度が300sec/100cc以上、5000sec/100cc以下が好ましく、さらに4000sec/100cc以下がより好ましく、3500sec/100cc以下が特に好ましい。ここで、膜厚を20 μm としたときの

透気抵抗度とは、膜厚 T_1 (μm) の微多孔膜において、J I S P 8 1 1 7 (2 0 0 9) に準拠して測定した透気抵抗度を P_1 するとき、式： $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ によって算出される透気抵抗度 P_2 のことを指す。ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度が上記範囲内であると、耐電圧特性、インピーダンス特性の観点から有利である。

[0051] (v i i) 耐酸化性

本発明のポリオレフィン微多孔膜の耐酸化性は、セパレータの黒色化の程度により評価できる。電池用セパレータの黒色化は電池内の正極のコバルトの還元と並行して発生するポリマーのラジカル連鎖的酸化反応に起因するポリマーのポリエン化が原因と考えられている。黒色化が進行すると膜強度の劣化、短絡が引き起こされる。ポリエチレンは分子構造から連鎖的に酸化反応が進行するのに対し、ポリプロピレンは、連鎖反応を止める性質を持ち黒色化（酸化）の進行を防ぐ効果が期待できる。

[0052] (v i i i) 表面細孔の最大孔径（表面最大孔径）

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、その表面に開いた細孔の最大孔径が 300nm 以下であることが好ましく、 200nm 以下であることがさらに好ましく、 150nm 以下であることがより好ましい。上記表面細孔の最大孔径は、SEMにより $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の範囲でポリオレフィン微多孔膜表面を観察した際に認められる細孔開口部の最も長い孔径を長径1とし、前記長径に直行する方向で最も長い孔径を長径2としたとき、観察された細孔開口部の有する最大の長径1として測定できる。ポリオレフィン微多孔膜の表面に開いた細孔の最大孔径が上記範囲内であると、絶縁破壊電圧が高くなるため耐電圧特性に有利である。

[0053] (i x) ポリプロピレン樹脂の β 晶に由来する結晶融解熱ピーク

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、好ましくは、示差走査型熱量計を用いた示差熱分析においてポリプロピレン樹脂の β 晶に由来する結晶融解熱ピークを有さない。本明細書において、「結晶融解熱ピーク」とは、示差走査型熱量計で得られる極大値を有する曲線を示す。一般に β 晶造核剤を配合す

ると、ポリプロピレン樹脂の β 晶由来結晶融解熱ピークが検出されるが、その場合、ポリオレフィン微多孔膜の最大孔径や平均流量孔径が粗大化する場合があるからである。

一般に、上記ポリプロピレン樹脂の β 晶に由来する結晶融解熱ピークは、ポリプロピレン樹脂の α 晶に由来する結晶融解熱ピークの低温側に認められる。具体的には、例えば、ポリプロピレンホモポリマーの場合 140°C 以上 160°C 未満に認められ、エチレンが $1\sim 4$ モル%共重合されたランダムプロピレンエチレン共重合体の場合 120°C 以上 140°C 未満の範囲に認められる。具体的な測定方法は後述する。

[0054] 2. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、上述した特性を有するポリオレフィン微多孔膜が製造できれば、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、日本国特許第2132327号および日本国特許第3347835号公報、国際公開2006/137540号等に記載された方法を用いることができる。具体的には、下記の工程(1)～(5)を含むことが好ましく、下記の工程(6)をさらに含んでもよく、さらに下記の工程(7)を含むこともできる。

(1) 前記ポリオレフィン樹脂、結晶化制御剤および成膜用溶剤を溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程

(2) 前記ポリオレフィン溶液を押出し、冷却しゲル状シートを形成する工程

(3) 前記ゲル状シートを延伸する第1の延伸工程

(4) 前記延伸後のゲル状シートから成膜用溶剤を除去する工程

(5) 前記成膜用溶剤除去後のシートを乾燥する工程

(6) 前記乾燥後のシートを延伸する第2の延伸工程

(7) 前記乾燥後のシートを熱処理する工程

以下、各工程についてそれぞれ説明する。

[0055] (1) ポリオレフィン溶液の調製工程

ポリオレフィン樹脂に、結晶化制御剤および適当な成膜用溶剤を配合した後、溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する。溶融混練方法として、例えば日本国特許第2132327号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。

[0056] ポリオレフィン溶液中、ポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤との配合割合は、特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂20～50質量部に対して、成膜溶剤50～80質量部であることが好ましく、ポリオレフィン樹脂30～45質量部に対して、成膜溶剤55～70質量部であることが好ましい。

[0057] 上記のポリオレフィン溶液を経てポリオレフィン微多孔膜を製造すると、膜成形加工性に優れるので、膜物性の制御の観点から好ましい。

[0058] 押出し成形体の成形性を改善するために、ポリオレフィン溶液に造核剤、結晶化遅延剤などの結晶化制御剤を配合する。その配合量としては、ポリオレフィン樹脂100質量部に対し0.01～5質量部が好ましく、さらに好ましくは0.05～3質量部である。結晶化制御剤の配合量が上記範囲内であると押出し成形体の取り扱い作業性が良好であり、均一な延伸フィルムを得ることができる。

[0059] (2) ゲル状シートの形成工程

ポリオレフィン溶液を押出機からダイに送給し、シート状に押し出す。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。

[0060] 押出方法はフラットダイ法およ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℃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。

[0061] 押出方法としては、例えば日本国特許第2132327号公報および日本国特許第3347835号公報に開示の方法を利用することができる。

[0062] 得られた押出し成形体を冷却することによりゲル状シートを形成する。ゲ

ル状シートの形成方法として、例えば日本国特許第2132327号公報および日本国特許第3347835号公報に開示の方法を利用することができる。冷却は少なくともゲル化温度までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却は25℃以下まで行うのが好ましい。

[0063] (3) 第1の延伸工程

次に、得られたゲル状シートを少なくとも一軸方向に延伸する。ゲル状シートは、結晶化制御剤および成膜用溶剤を含むので、均一に延伸できる。ゲル状シートは、加熱後、テンター法、ロール法、インフレーション法、又はこれらの組合せにより所定の倍率で延伸するのが好ましい。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。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸および多段延伸（例えば同時二軸延伸および逐次延伸の組合せ）のいずれでもよい。

[0064] 本工程における延伸倍率（面積延伸倍率）は、一軸延伸の場合、2倍以上が好ましく、3～30倍がより好ましい。二軸延伸の場合、9倍以上が好ましく、16倍以上がより好ましく、25倍以上が特に好ましい。また、長手および横手方向（MDおよびTD方向）のいずれでも3倍以上が好ましく、MD方向とTD方向での延伸倍率は、互いに同じでも異なってもよい。延伸倍率を9倍以上とすると、突刺強度の向上が期待できる。なお、本工程における延伸倍率とは、本工程直前の微多孔膜を基準として、次工程に供される直前の微多孔膜の面積延伸倍率のことをいう。

[0065] 本工程の延伸温度は、ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度（ T_{cd} ）～ $T_{cd} + 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内にするのが好ましく、結晶分散温度（ T_{cd} ）+5℃～結晶分散温度（ T_{cd} ）+25℃の範囲内にするのがより好ましく、 $T_{cd} + 10^{\circ}\text{C}$ ～ $T_{cd} + 20^{\circ}\text{C}$ の範囲内にするのが特に好ましい。延伸温度が上記範囲内であるとポリオレフィン樹脂延伸による破膜が抑制され、高倍率の延伸ができ、得られるポリオレフィン微多孔膜の細孔構造が微細化、均一化される。

[0066] 結晶分散温度（ T_{cd} ）は、ASTM D4065による動的粘弾性の温

度特性測定により求められる。本発明のポリオレフィン樹脂は、約110～130℃の結晶分散温度を有するので、延伸温度は110～160℃であることが好ましく、より好ましくは115～155℃であり、さらに好ましくは120～150℃である。

[0067] 以上のような延伸によりポリプロピレンラメラ間に開裂が起こり、ポリプロピレン相が微細化し、多数のフィブリルが形成される。フィブリルは三次元的に不規則に連結した極めて微細な網目構造を形成する。

[0068] 所望の物性に応じて、膜厚方向に温度分布を設けて延伸してもよく、これにより一層機械的強度に優れた微多孔膜が得られる。その方法の詳細は日本国特許第3347854号に記載されている。

[0069] (4) 成膜用溶剤の除去

洗浄溶媒を用いて、成膜用溶剤の除去（洗浄）を行う。ポリオレフィン相は成膜用溶剤相と相分離しているので、成膜用溶剤を除去すると、微細な三次元網目構造を形成するフィブリルからなり、三次元的に不規則に連通する孔（空隙）を有する多孔質の膜が得られる。洗浄溶媒およびこれを用いた成膜用溶剤の除去方法は公知であるので説明を省略する。例えば日本国特許第2132327号公報や特開2002-256099号公報に開示の方法を利用することができる。

[0070] (5) 乾燥

成膜用溶剤を除去した微多孔膜を、加熱乾燥法又は風乾法により乾燥する。乾燥温度はポリオレフィン樹脂の結晶分散温度（ T_{cd} ）以下であるのが好ましく、特に T_{cd} より5℃以上低いことが好ましい。乾燥は、微多孔膜を100質量%（乾燥重量）として、残存洗浄溶媒が5質量%以下になるまで行うのが好ましく、3質量%以下になるまで行うのがより好ましい

[0071] (6) 第2の延伸工程

必要に応じて、乾燥後の微多孔膜を、少なくとも一軸方向に延伸してもよい。微多孔膜の延伸は、加熱しながら上記と同様にテンター法等により行うことができる。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合、同

時二軸延伸および逐次延伸のいずれでもよい。

[0072] 本工程における延伸温度は、特に限定されないが、通常90～150℃であり、より好ましくは95～145℃である。

[0073] 本工程における微多孔膜の延伸の一軸方向への延伸倍率（面積延伸倍率）は、下限が1.0倍以上であるのが好ましく、より好ましくは1.1倍以上、さらに好ましくは1.2倍以上である。また、上限が1.8倍以下とするのが好ましい。一軸延伸の場合、MD方向又はTD方向に1.0～2.0倍とする。二軸延伸の場合、面積延伸倍率は、下限が1.0倍以上であるのが好ましく、より好ましくは1.1倍以上、さらに好ましくは1.2倍以上である。上限は、3.5倍以下が好適であり、MD方向およびTD方向に各々1.0～2.0倍とし、MD方向とTD方向での延伸倍率が互いに同じでも異なってもよい。なお、本工程における延伸倍率とは、本工程直前の微多孔膜を基準として、次工程に供される直前の微多孔膜の延伸倍率のことをいう。

[0074] (7) 熱処理

また、乾燥後の微多孔膜は、熱処理を行うことができる。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラが均一化される。熱処理方法としては、熱固定処理および／又は熱緩和処理を用いることができる。熱固定処理とは、膜の寸法が変わらないように保持しながら加熱する熱処理である。熱緩和処理とは、膜を加熱中にMD方向やTD方向に熱収縮させる熱処理である。熱固定処理は、テンター方式又はロール方式により行うのが好ましい。例えば、熱緩和処理方法としては特開2002-256099号公報に開示の方法があげられる。熱処理温度はポリオレフィン樹脂の $T_{cd} \sim T_m$ の範囲内が好ましく、微多孔膜の延伸温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内がより好ましく、微多孔膜の第2の延伸温度 $\pm 3^\circ\text{C}$ の範囲内が特に好ましい。

[0075] 3. 積層多孔膜

また、前記ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に、多孔層を設け、積層多孔膜としてもよい。多孔層としては、例えば、フィラーと樹脂

バイндаとを含むフィラー含有樹脂溶液や耐熱性樹脂溶液を用いて形成される多孔層を挙げることができる。

[0076] 前記フィラーとしては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機フィラーやフッ素樹脂粒子、架橋高分子フィラーなどの有機フィラーが挙げられ、200℃以上の融点をもち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0077] 前記フィラーの平均粒径は特に限定されないが、例えば、好ましくは0.1 μm以上3.0 μm以下である。

[0078] 前記フィラーが、前記多孔層中に占める割合（質量分率）としては、耐熱性の点から、好ましくは50%以上99.99%以下である。

[0079] 前記樹脂バイндаとしては、前述のポリオレフィン樹脂に含まれるその他の樹脂成分の項で記載したポリオレフィンや耐熱性樹脂が好適に使用できる。

[0080] 前記樹脂バイндаが、前記フィラーと前記樹脂バイндаとの総量に占める割合としては、両者の結着性の点から、体積分率で0.5%以上8%以下であることが好ましい。

[0081] 前記耐熱性樹脂としては、前述のポリオレフィン樹脂に含まれるその他の樹脂成分の項で記載した耐熱性樹脂と同様のものが好適に使用できる。

[0082] 前記フィラー含有樹脂溶液や耐熱性樹脂溶液をポリオレフィン微多孔膜の表面に塗布する方法としては、グラビアコーター法など、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方法であれば特に限定されない。

[0083] 前記フィラー含有溶液や耐熱性樹脂溶液の溶媒としては、ポリオレフィン微多孔膜に塗布した溶液から除去され得る溶媒であることが好ましく、特に限定されない。具体的には、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、塩化メチレン、ヘキサンが挙げられる。

[0084] 溶媒を除去する方法としては、ポリオレフィン微多孔膜に悪影響を及ぼさ

ない方法であれば特に限定することない。具体的には、例えば、ポリオレフィン微多孔膜を固定しながらその融点以下の温度で乾燥する方法、減圧乾燥する方法、樹脂バインダや耐熱性樹脂の貧溶媒に浸漬して樹脂を凝固させると同時に溶媒を抽出する方法が挙げられる。

[0085] 前記多孔層の厚さとしては、耐熱性向上の観点から、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0086] 本発明の積層多孔膜において、前記多孔層の厚さが、積層多孔膜の厚さに占める割合は、目的に応じて適宜調整して使用できる。具体的には、例えば 15% 以上 80% 以下であることが好ましく、 20% 以上 75% 以下がより好ましい。

[0087] また、前記多孔層は、積層多孔膜の一方の表面に形成されてもよく、両面に形成されてもよい。

[0088] 4. 電池用セパレータ

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、水系電解液を使用する電池、非水系電解質を使用する電池のいずれにも好適に使用できる。具体的には、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、銀-亜鉛電池、リチウム二次電池、リチウムポリマー二次電池等の二次電池のセパレータとして好ましく用いることができる。中でも、非水系電解質を使用するリチウムイオン二次電池のセパレータとして用いることが好ましい。

[0089] リチウムイオン二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層されており、セパレータが電解液（電解質）を含有している。電極の構造は特に限定されず、従来公知の構造を用いることができ、例えば、円盤状の正極および負極が対向するように配設された電極構造（コイン型）、平板状の正極および負極が交互に積層された電極構造（積層型）、積層された帯状の正極および負極が巻回された電極構造（巻回型）等に行うことができる。

[0090] リチウムイオン二次電池に使用される、集電体、正極、正極活物質、負極、負極活物質および電解液は、特に限定されず、従来公知の材料を適宜組み合わせることで用いることができる。

[0091] なお、本発明は、上記の実施の形態に限定されるものでなく、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。

実施例

[0092] 本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明の実施態様は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた評価法、分析の各法および材料は、以下の通りである。

[0093] [評価方法、分析方法]

(1) 膜厚 (μm)

微多孔膜の $95\text{mm} \times 95\text{mm}$ の範囲内における5点の膜厚を接触厚み計 (株式会社ミットヨ製ライトマチック) により測定し、膜厚の平均値を求めた。

[0094] (2) 空孔率 (%)

微多孔膜の重量 w_1 とそれと等価な空孔のないポリマーの重量 w_2 (幅、長さ、組成の同じポリマー) とを比較した、以下の式によって、空孔率を測定した。

$$\text{空孔率 (\%)} = (w_2 - w_1) / w_2 \times 100$$

[0095] (3) 透気抵抗度 ($\text{sec}/100\text{cc}$)

膜厚 T_1 の微多孔膜に対して透気度計 (旭精工株式会社製、EGO-1T) で透気抵抗度 P_1 を測定した。また、式: $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ により、膜厚を $20\mu\text{m}$ としたときの透気抵抗度 P_2 を算出した。

[0096] (4) 最大孔径および平均流量孔径 (nm)

パームポロメータ (PMI社製、CFP-1500A) を用いて、Dry-up、Wet-upの順で、最大孔径および平均流量孔径を測定した。Wet-upには表面張力が既知のPMI社製Galwick (商品名) で十分に浸した微多孔膜に圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大孔径とした。

平均流量孔径については、Dry-up測定で圧力、流量曲線の $1/2$ の傾きを示す曲線と、Wet-up測定の曲線が交わる点の圧力から孔径を換

算した。圧力と孔径の換算は下記の数式を用いた。

$$d = C \cdot \gamma / P$$

(上記式中、「 d (μm)」は微多孔膜の孔径、「 γ (mN/m)」は液体の表面張力、「 P (Pa)」は圧力、「 C 」は定数とした。

[0097] (5) インピーダンス ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

インピーダンスは、インピーダンス測定装置 (ソーラトロン製、S11250、S11287) を用いて測定した。Ni箔 ($30\text{mm} \times 20\text{mm}$) をガラス板 (50mm (W) $\times 80\text{mm}$ (L) $\times 3\text{mm}$ (T)) の上に設けた電極間に、微多孔膜 (30mm (W) $\times 20\text{mm}$ (L))、および、溶媒としてエチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = (4 : 6) $1\text{mol}/\text{L}$ のLiPF₆を用いた電解液 0.02ml を挟み測定を行い、 10mA の測定条件で、 1.0kHz のインピーダンスを求めた ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

[0098] (6) 重量平均分子量 (M_w)

PP、UHMWPEおよびHDPEの M_w は以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により求めた。

- ・測定装置 : Waters Corporation製GPC-150C
- ・カラム : 昭和電気株式会社製Shodex UT806M
- ・カラム温度 : 135°C
- ・溶媒 (移動相) : σ -ジクロロベンゼン
- ・溶媒流速 : $1.0\text{ml}/\text{分}$
- ・試料濃度 : $0.1\text{wt}\%$ (溶解条件 : $135^\circ\text{C}/1\text{h}$)
- ・インジェクション量 : $500\mu\text{l}$
- ・検出器 : Waters Corporation製ディファレンシャルリフラクトメーター (RI検出器)
- ・検量線 : 単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた検量線から、所定の換算定数を用いて作成した。

[0099] (7) 絶縁破壊電圧

一辺 150mm の正方形のアルミニウム板上に、直径 60mm の円状に切

り出した膜厚 T_1 の微多孔膜を置き、その上に真鍮製の直径50 mm、高さ30 mm、重さ500 gの円柱電極を置いて、菊水電子工業製TOS5051A耐絶縁破壊特性試験器を接続した。0.2 kV/秒の昇圧速度で電圧を加え、絶縁破壊したときの値 V_1 を読み取った。絶縁破壊電圧の測定はそれぞれ15回行い、最大値、平均値および最小値を得た。

[0100] (8) 耐酸化性

ポリオレフィン微多孔膜の耐酸化性を評価するために、アノード、カソード、セパレータおよび電解質からなる電池化学セルにセパレータとして組み込んで、加速過充電試験を行った。

[0101] 幅40 mm×長さ40 mm×厚さ15 μ mのアルミニウム基板上に密度3.55 g/cm³のLiCoO₂を単位面積質量13.4 mg/cm²で積層したカソード、および、幅45 mm×長さ45 mm×厚さ10 μ mの銅フィルム基板上に密度1.65 g/cm³の天然黒鉛を単位面積質量5.5 mg/cm²で積層したアノードを用いた。アノードおよびカソードは120°Cの真空オーブンで乾燥して使用した。セパレータは、長さ50 mm、幅60 mmのポリオレフィン微多孔膜を50°Cの真空オーブンで乾燥して使用した。電解質はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物(3/7、V/V)中にLiPF₆を1 M溶解させて調製した。アノード、セパレータおよびカソードを積み重ね、セパレータに電解質を含浸させ、得られた積層体をアルミラミネート内で真空シールして密封して、電気化学セルを作製した。

[0102] 作成した電気化学セルを0.5 Cの電流で電圧4.3 Vまで定電流充電した後に、温度60°C下で4.3 V定電圧充電を200時間行った。

[0103] 電池解体後、セパレータを取出し、ジエチルカーボネート、エタノール、N-メチルピロリドン、1規定の塩酸中で各1時間洗浄を行って付着物を除去した。その後、空气中で乾燥させ、セパレータのカソード(正極)接触面における変色を目視確認し、耐酸化性評価を行った。評価はセパレータの全体の面積当たりの変色部分の面積の割合で評価した。評価結果は下記の通りに

表記した。

5%未満：◎

5%～10%未満：○

10%～20%：△

20%以上：×

[0104] (9) 微多孔膜表面細孔開口部の孔径（表面最大孔径）

日本電子製 JSM-6701F 走査電子顕微鏡（SEM）を用いて、ポリオレフィン微多孔膜表面をSEM観察し、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の範囲で観察された細孔開口部について、前記開口部の最も長い孔径を長径1とし、前記長径に直行する方向で最も長い孔径を長径2としてそれぞれの長さを測定した。測定した長径1のうち最大の値のものを表面最大孔径とした。併せて、前記表面最大孔径と対になる長径2も計測した。

[0105] (10) β 晶融解熱ピーク

ポリオレフィン微多孔膜の β 晶由来の結晶融解熱ピークは、示差走査型熱量計でポリオレフィン微多孔膜を 25°C から 240°C まで走査速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温後1分間保持し、次に 240°C から 25°C まで走査速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温後1分間保持し、更に 25°C から 240°C まで走査速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で再昇温させ、再昇温の際の温度に対する熱量の時間変化を記録して測定した。 α 晶由来の結晶融解熱ピークの低温側に β 晶由来の結晶融解熱ピークが認められた場合を“あり”、認められなかった場合を“なし”と評価した。

[0106] [実施例1]

重量平均分子量（Mw）が 2.6×10^6 、分子量分布（Mw/Mn）が6.2の超高分子量ポリプロピレン（UHMWPP）24.75質量部、および、造核剤NA-11（ADEKA社製：芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤）0.25質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75.00質量部を供給し、 180°C 、 200rpm の条件で熔融混練して、ポリプロピレン樹脂溶液を二軸押出機中で調製した。続いて、ポリプロピレ

ン樹脂溶液を、二軸押出機の先端に設置されたシート形成ダイから押し出し、得られたシート状押出物を25℃の冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを形成した。次いで、ゲル状シートを120℃で5×5倍になるように二軸延伸した後、25℃の塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを除去し、室温で風乾後、125℃で10分間熱処理してポリプロピレン微多孔膜を調整した。得られた微多孔膜の特性を表1に示した。

[0107] [実施例2、3、4]

同時二軸延伸時の温度をそれぞれ130℃、140℃、145℃としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の特性を表1に示した。

[0108] [実施例5]

重量平均分子量 (M_w) が 2.60×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) が 6.2 の超高分子量ポリプロピレン (UHMWPP) 23.50 質量部、および重量平均分子量 (M_w) が 5.72×10^5 であり、分子量分布 (M_w/M_n) が 4.81 である高密度ポリエチレン (HDPE) 1.25 質量部、および、造核剤 NA-11 (ADEKA 社製) 0.25 質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 75 質量部を供給したこと以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の特性を表1に示した。

[0109] [実施例6]

重量平均分子量 (M_w) が 2.60×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) 6.2 の超高分子量ポリプロピレン (UHMWPP) 24.25 質量部、および、結晶化遅延剤としてエルモーデュ (出光興産社製) 0.75 質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 75 質量部を供給したこと、および、延伸温度を 130℃としたこと以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の特性を表2に示した。

[0110] [実施例7]

延伸温度を140℃としたこと以外は実施例6と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の特性を表2に示した。

[0111] なお、実施例1, 2, 3, 5, 6, 7で得られた微多孔膜の平均流量孔径は、ポロメータの測定限界(14.2nm)以下であった。表1および表2には14.2nm以下と記載した。

[0112] [比較例1]

乾式一軸延伸法により製造されたポリプロピレン製単層微多孔膜を評価し、その特性を表2に示した。

[0113] [比較例2]

重量平均分子量 M_w が 2.89×10^6 であり、分子量分布 M_w/M_n が5.28である超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)30.00質量部と、重量平均分子量 M_w が 5.72×10^5 であり、分子量分布 M_w/M_n が4.81である高密度ポリエチレン(HDPE)70.00質量部とからなるポリエチレン樹脂組成物30.00質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70.00質量部を供給したこと、および、延伸温度を115℃としたこと以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の特性を表2に示した。

[0114] [比較例3]

重量平均分子量(M_w)が 2.60×10^6 、分子量分布(M_w/M_n)が6.2の超高分子量ポリプロピレン(UHMWPP)17.33質量部、および重量平均分子量(M_w)が 5.72×10^5 であり、分子量分布(M_w/M_n)が4.81である高密度ポリエチレン(HDPE)7.42質量部、および、造核剤NA-11(ADEKA社製)0.25質量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75.00質量部を供給したこと以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の特性を表2に示した。

[0115]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
UHMwPP	(質量%)	100	100	100	100	95
HDPE	(質量%)	0	0	0	0	5
UHMwPE	(質量%)	0	0	0	0	0
延伸温度	(°C)	120	130	140	145	120
膜厚	(μm)	20.8	22.7	25.1	25.4	17
空孔率 %	(%)	37.4	40.5	49.2	50.6	34.5
透気抵抗度@20 μm	(sec/100cc)	2290	1382	514	398	2061
平均流量孔径	(nm)	14.2以下	14.2以下	14.2以下	15	14.2以下
最大孔径	(nm)	18.8	20.8	24	28.9	20.7
表面最大開口部 (nm)	長径1	120	100	130	150	150
	長径2	70	70	110	70	140
インピーダンス	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	13.3	8.6	7.2	6.3	11.1
耐電圧性能 (kV/ μm)	最少値	0.16	0.17	0.15	0.14	0.17
	平均値	0.21	0.19	0.18	0.18	0.21
	最大値	0.24	0.20	0.19	0.20	0.25
耐酸化性		◎	◎	◎	◎	◎
β 晶融解熱ピーク		なし	なし	なし	なし	なし

[0116] [表2]

		実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
UHMwPP	(質量%)	100	100	—	0	70
HDPE	(質量%)	0	0	—	70	30
UHMwPE	(質量%)	0	0	—	30	0
延伸温度	(°C)	130	140	—	115	120
膜厚	(μm)	18.8	21.1	24	20	13.9
空孔率 %	(%)	32.2	44.2	40	45	33
透気抵抗度@20 μm	(sec/100cc)	3346	893	500	250	1787
平均流量孔径	(nm)	14.2以下	14.3	20	22.7	14.2以下
最大孔径	(nm)	27	20.1	30	40.3	37.7
表面最大開口部 (nm)	長径1	100	110	400	140	140
	長径2	70	100	80	130	70
インピーダンス	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	12.2	7.9	7.3	8.2	9.2
耐電圧性能 (kV/ μm)	最少値	0.17	0.13	0.06	0.14	0.15
	平均値	0.20	0.15	0.10	0.15	0.21
	最大値	0.22	0.18	0.12	0.15	0.25
耐酸化性		◎	◎	◎	×	○
β 晶融解熱ピーク		なし	なし	あり	なし	なし

産業上の利用可能性

[0117] 本発明に係るポリオレフィン微多孔膜は、良好なインピーダンス特性、優れた耐酸化性および耐電圧特性を有するので、特に、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液系二次電池のような二次電池に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン樹脂を80質量%以上含んでなるポリオレフィン樹脂からなり、ポロメータによる最大孔径が30.0nm未満、平均流量孔径が20.0nm未満であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項2] 前記ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂を90質量%以上含み、前記ポリオレフィン微多孔膜のインピーダンスが $15.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項3] 前記ポリオレフィン微多孔膜の表面細孔の最大孔径が300nm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項4] 前記ポリオレフィン微多孔膜中のポリプロピレン樹脂の重量平均分子量が 1×10^5 以上 1×10^8 以下であることを特徴とする請求項1～3いずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項5] 前記ポリオレフィン微多孔膜の空孔率が20～80%であることを特徴とする請求項1～4いずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項6] 前記ポリオレフィン微多孔膜の膜厚を20 μm とした時の透気抵抗度が300sec/100cc以上であることを特徴とする請求項1～5いずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜からなる電池用セパレータ。
- [請求項8] 非水電解液系二次電池用であることを特徴とする請求項7に記載の電池用セパレータ。
- [請求項9] 請求項7に記載の電池用セパレータを用いた二次電池。
- [請求項10] 下記(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする、最大孔径が30.0nm未満、平均流量孔径が20.0nm未満のポリオレフィン微

多孔膜の製造方法。

(1) ポリプロピレン樹脂を80質量%以上含んでなるポリオレフィン樹脂、結晶化制御剤および成膜用溶剤を熔融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程

(2) 前記ポリオレフィン溶液を押出し、冷却しゲル状シートを形成する工程

(3) 前記ゲル状シートを延伸する延伸工程

(4) 前記延伸後のゲル状シートから成膜用溶剤を除去する工程

(5) 前記成膜用溶剤除去後のシートを乾燥する工程

[請求項11] 使用される結晶化制御剤が造核剤または結晶化遅延剤であることを特徴とする請求項10に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

[請求項12] ポリオレフィン微多孔膜のインピーダンスが $15.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項10または請求項11に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

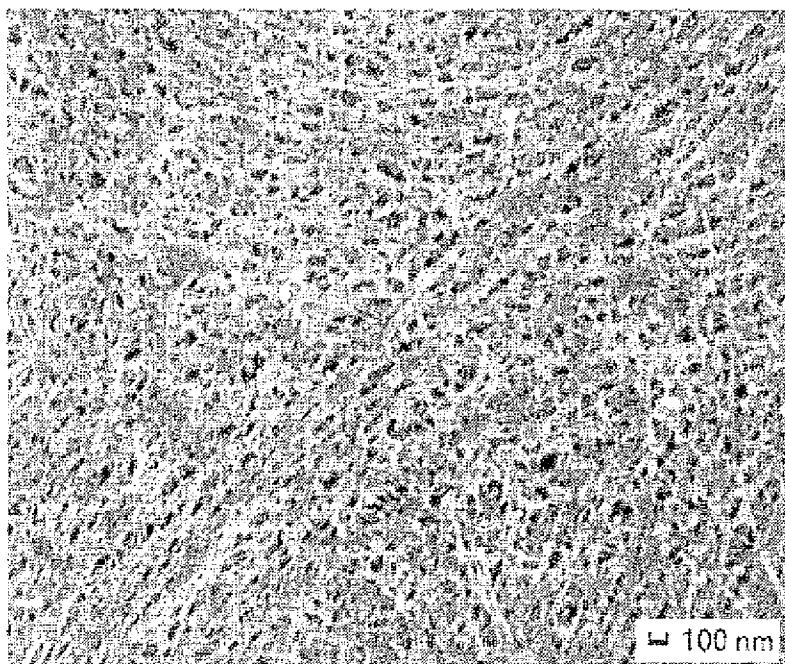
[請求項13] 前記ポリプロピレン樹脂の重量平均分子量が 1×10^5 以上 1×10^8 以下であることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法

[請求項14] $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ でゲル状シートを延伸することを特徴とする請求項10～13のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

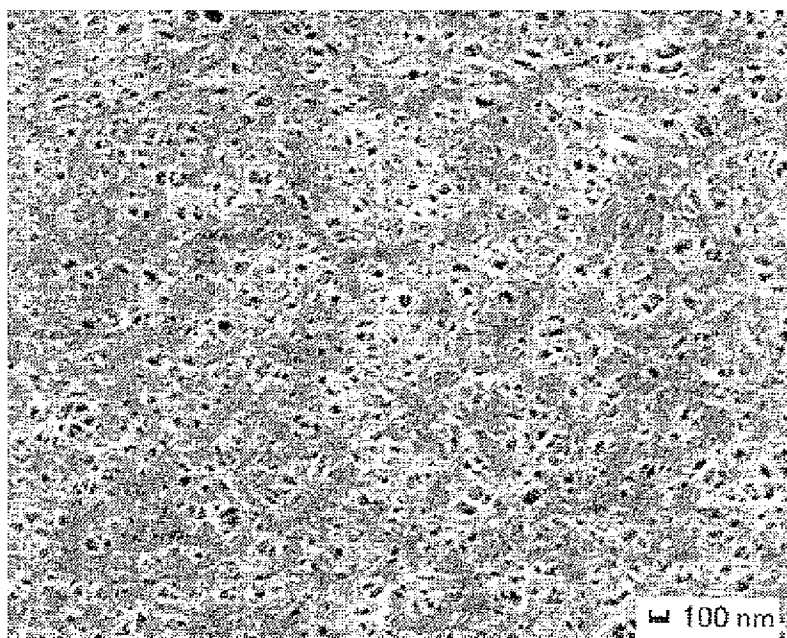
[請求項15] さらに、下記工程を含むことを特徴とする請求項10～14のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(7) $120^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ でポリオレフィン微多孔膜を熱処理する工程

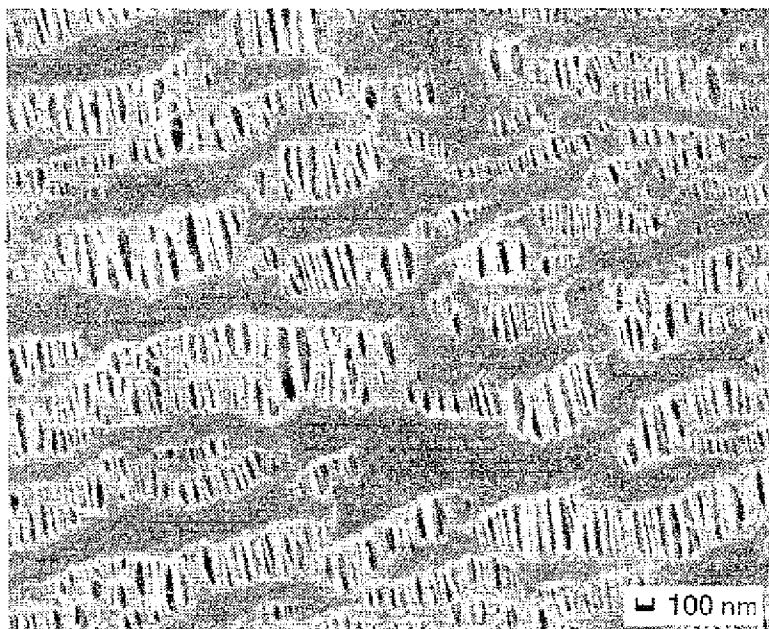
[図1]



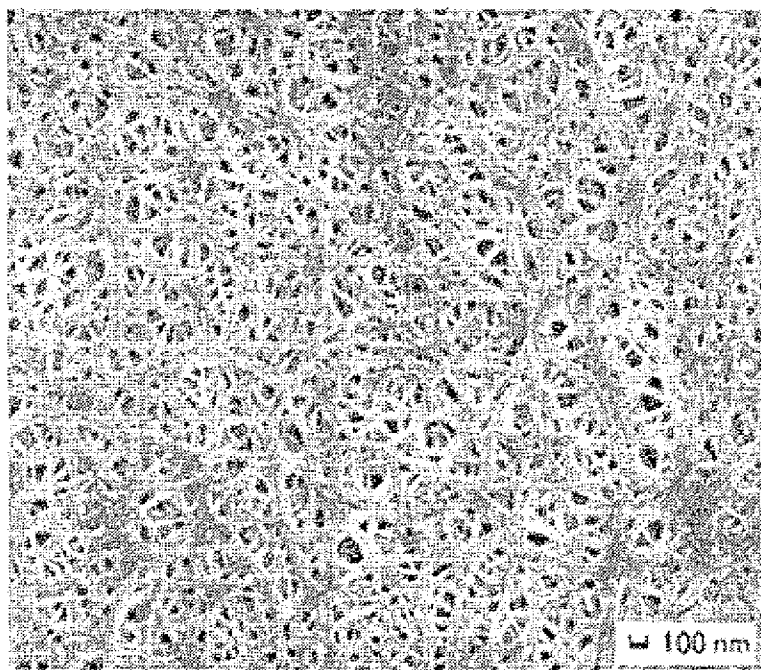
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/086415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/28(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J9/00-42, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-12799 A (Tonen Corp.), 16 January 1996 (16.01.1996), claims; paragraphs [0001], [0029], [0036] to [0041]; example 4; tables 1, 2; paragraph [0072] (Family: none)	1-5, 7-15 6
A	WO 2010/079799 A1 (Prime Polymer Co., Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), entire text & US 2011/0269900 A1 & EP 2374840 A1 & CN 102272208 A & KR 10-2011-0101202 A	1-15
A	JP 5-222236 A (Tonen Chemical Corp.), 31 August 1993 (31.08.1993), entire text (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 March 2016 (09.03.16)	Date of mailing of the international search report 22 March 2016 (22.03.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-222237 A (Tonen Chemical Corp.), 31 August 1993 (31.08.1993), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2007-518832 A (3M Innovative Properties Co.), 12 July 2007 (12.07.2007), entire text & US 2004/0265565 A1 & WO 2005/005526 A1 & EP 1639036 A1 & KR 10-2006-0030487 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/00-42, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 8-12799 A (東燃株式会社) 1996.01.16, 特許請求の範囲、【0001】、【0029】、【0036】～【0041】、実施例4、表1、表2、【0072】 (ファミリーなし)	1-5, 7-15 6
A	WO 2010/079799 A1 (株式会社プライムポリマー) 2010.07.15, 全文 & US 2011/0269900 A1 & EP 2374840 A1 & CN 102272208 A & KR 10-2011-0101202 A	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-222236 A (東燃化学株式会社) 1993. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 5-222237 A (東燃化学株式会社) 1993. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-518832 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カン パニー) 2007. 07. 12, 全文 & US 2004/0265565 A1 & WO 2005/005526 A1 & EP 1639036 A1 & KR 10-2006-0030487 A	1-15